



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 22 650 T2** 2005.12.01

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 088 844 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 22 650.3**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP99/02065**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 913 709.4**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 99/054384**

(86) PCT-Anmeldetag: **19.04.1999**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **28.10.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **04.04.2001**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **15.12.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **01.12.2005**

(51) Int Cl.7: **C08G 69/26**
C07D 309/38

(30) Unionspriorität:
10918098 20.04.1998 JP

(73) Patentinhaber:
**Cosmo Oil Co. Ltd., Tokio/Tokyo, JP; Cosmo
Research Institute, Tokio/Tokyo, JP**

(74) Vertreter:
HOFFMANN & EITL, 81925 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH, DE, FI, FR, GB, LI

(72) Erfinder:
**SHIGEHARA, Kiyotaka, Tokyo 166-0003, JP;
KATAYAMA, Yoshihiro, Tokyo 176-0021, JP;
NISHIKAWA, Seiji, Saitama 340-0193, JP; HOTTA,
Yasushi, Saitama 340-0193, JP**

(54) Bezeichnung: **POLYAMID UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG**

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

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

Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Polyamid, das eine hohe Polarität und einen hohen Brechungsindex hat und das als Material zur Herstellung von Fasern oder Kunststoffen einsetzbar ist; ein Verfahren zur Herstellung eines Polyamids und ein Zwischenprodukt zur Herstellung des Polyamids.

Stand der Technik

[0002] Beispiele für Materialien und Produkte, die aus Polyamiden hergestellt werden, umfassen eine Polyamidfaser wie Nylon, Polyamidharz, das als technischer Kunststoff verwendet wird, und Aramidfaser wie z.B. Kevlar-Faser. Diese Polyamide werden in großem Umfang in Anwendungen wie universelle Fasermaterialien, elastische Fasermaterialien, hochfeste Fasermaterialien und Kunststoffe verwendet.

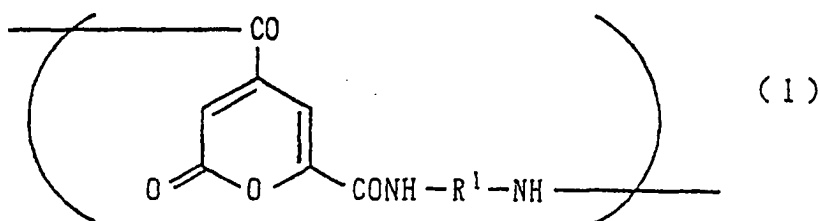
[0003] Allerdings gibt es einen Bedarf für die Entwicklung eines Polyamids, das verbesserte Eigenschaften aufweist. Ein Beispiel ist Schwimmbekleidung. Wenn weiße Schwimmbekleidung, die mit einem herkömmlichen Nylon hergestellt wurde, getragen wird, kann der Körper des Trägers infolge der Nähe des Brechungsindex von Wasser und dem von Nylon durch die Schwimmbekleidung gesehen werden. Schwimmbekleidung, die mit einem herkömmlichen Polyamid mit hohem Brechungsindex hergestellt wird, ist andererseits durch ein unangenehmes Gefühl auf der Haut und durch ein nicht zufriedenstellendes Aussehen ungünstig. Somit besteht ein Bedarf für ein Polyamid, das eine Faser bereitstellen kann, die sowohl bezüglich eines hohen Brechungsindex zufriedenstellend ist, als auch ein gutes Gefühl auf der Haut vermittelt. Außerdem hat herkömmliches Polyamid eine schlechte biologische Abbaubarkeit und demnach wird ein Polyamid gefordert, das eine verbesserte biologische Abbaubarkeit hat.

[0004] In Anbetracht der obigen Ausführungen besteht eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung in der Bereitstellung eines Polyamids mit Funktionen wie hohem Brechungsindex, hohe Festigkeit und hoher biologischer Abbaubarkeit.

Offenbarung der Erfindung

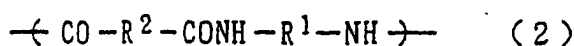
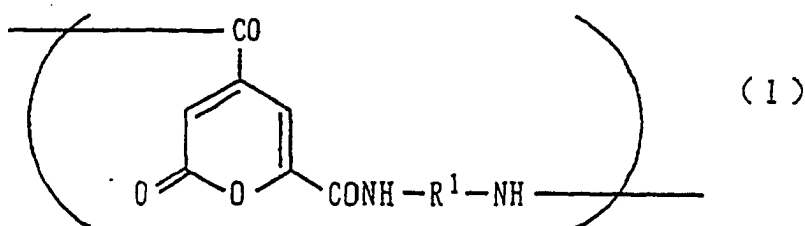
[0005] Um die vorstehend genannten Nachteile zu überwinden, haben die Erfinder der vorliegenden Erfindung ausgedehnte Studien an Dicarbonsäuren, die als Ausgangsmaterialien zur Herstellung von Polyamiden dienen können, durchgeführt und haben festgestellt, dass Polyamide, die durch Polykondensation von 2H-Pyran-2-on-4,6-dicarbonsäure und einer Vielzahl von Diaminen hergestellt werden, hohe mechanische Festigkeit aufweisen und einen hohen Brechungsindex und eine hohe Polarität haben und dass ein 2H-Pyran-2-on-Ring ausgezeichnete biologische Abbaubarkeit hat. Auf der Basis dieser Feststellungen wurde die vorliegende Erfindung vollendet.

[0006] Dementsprechend stellt die vorliegende Erfindung ein Polyamid mit einer sich wiederholenden Struktureinheit der Formel (1)



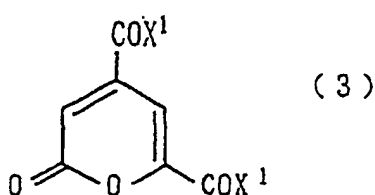
(worin R¹ einen divalenten Kohlenwasserstoffrest darstellt, der gegebenenfalls ein Heteroatom ohne aktiven Wasserstoff in seiner Struktur aufweist) und ein Verfahren zur Herstellung desselben bereit.

[0007] Die vorliegende Erfindung stellt auch ein Polyamid mit sich wiederholenden Struktureinheiten der Formeln (1) und (2)



(worin R² einen divalenten Kohlenwasserstoffrest darstellt, der gegebenenfalls ein Heteroatom ohne aktiven Wasserstoff in seiner Struktur hat, und R¹ dasselbe wie oben definiert darstellt) und ein Verfahren zur Herstellung desselben bereit.

[0008] Die vorliegende Erfindung stellt ferner 2H-Pyran-2-on-4,6-dicarbonsäure-Derivate bereit, die durch die Formel (3) dargestellt werden:



(worin X¹ eine Alkoxygruppe oder ein Halogenatom darstellt).

[0009] Unter den Monomeren zur Herstellung des Polyamids der vorliegenden Erfindung sind die obigen Carbonsäurederivate neue Verbindungen.

Beste Arten zur Durchführung der Erfindung

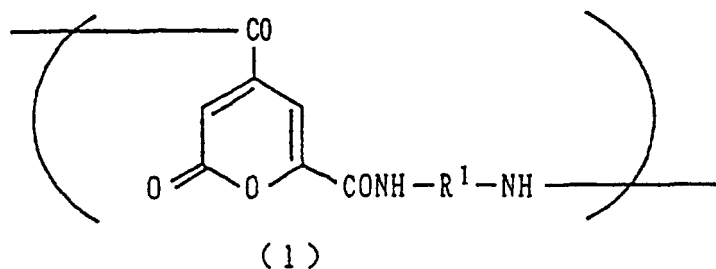
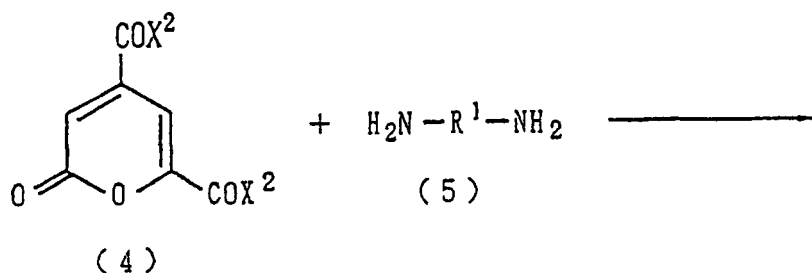
[0010] Die Polyamide der vorliegenden Erfindung haben eine sich wiederholende Struktureinheit, die durch die Formel (1) dargestellt wird, oder sich wiederholende Struktureinheiten, die durch die Formeln (1) und (2) dargestellt werden. In den Formeln (1) und (2) stellen R¹ und R² jeweils einen divalenten Kohlenwasserstoffrest dar, der gegebenenfalls ein Heteroatom ohne aktiven Wasserstoff in seiner Struktur aufweist. Unter divalenten Kohlenwasserstoffresten sind R³ und R³-(OR³)_l bevorzugt, worin l eine Zahl zwischen 1 und 4 ist und R³ einen gesättigten oder ungesättigten divalenten C₂-C₂₄-Kohlenwasserstoffrest darstellt, wobei eine lineare oder verzweigte C₂-C₂₄-Alkylengruppe, ein divalenter C₃-C₈-Cycloalkanrest und ein aromatischer divalenter C₅-C₁₀-Kohlenwasserstoffrest besonders bevorzugt sind. Beispiele für bevorzugtere R¹ und R² umfassen eine Trimethylengruppe, eine Propylengruppe, eine Tetramethylengruppe, eine Hexamethylengruppe, eine Octamethylengruppe, eine Decamethylengruppe, eine Dodecamethylengruppe, eine Phenylengruppe, eine Tolyngruppe, eine Xylylengruppe, eine Naphthalingruppe, eine Cyclohexylengruppe und -CH₂CH₂(OCH₂CH₂)₂-. Die Kohlenwasserstoffreste können einen Substituenten haben, der keinen aktiven Wasserstoff hat, z.B. eine Alkoxy(vorzugsweise C₁-C₆)-Gruppe, eine Alkanoyl (vorzugsweise C₂-C₆)-Gruppe, eine Alkyl(vorzugsweise C₁-C₆)-Gruppe, eine Aryl(vorzugsweise C₆-C₁₄)-Gruppe oder eine Aalkyl(vorzugsweise C₇-C₁₈)-Gruppe.

[0011] Im Polyamid mit sich wiederholenden Struktureinheiten der Formeln (1) und (2) können diese zwei Typen an Einheiten in einer Blockart (z.B. Blockcopolymer) oder statistisch (d.h. Random-Copolymer) verknüpft sein.

[0012] Beim Molekulargewicht des erfindungsgemäßen Polyamids ist keine besondere Beschränkung auferlegt und es variiert entsprechend der Verwendung. Typischerweise ist das Molekulargewicht auf der Basis des zahlenmittleren Molekulargewichts vorzugsweise 10.000 bis 200.000, bevorzugter 40.000 bis 100.000. Im Hinblick auf die Formbarkeit aus einer Lösung oder einer Schmelze davon und der Entwicklung physikalischer Eigenschaften, z.B. mechanische Festigkeit, ist das Molekulargewicht besonders bevorzugt 60.000 bis 80.000.

[0013] Das Polyamid der vorliegenden Erfindung, das eine sich wiederholende Struktureinheit hat, die durch die Formel (1) repräsentiert wird, kann entsprechend dem folgenden Reaktionsschema produziert werden:

Reaktionsschema 1



(worin X^2 eine Hydroxylgruppe, eine Alkoxygruppe oder ein Halogenatom ist; R^1 dasselbe wie oben definiert ist).

[0014] Spezifischer ausgedrückt, ein 2H-Pyran-2-on-4,6-dicarbonsäure-Derivat (4) und ein Diamin (5) werden einer Polykondensationsreaktion unterworfen, um dadurch das erfindungsgemäße Polyamid (1) zu produzieren.

[0015] Unter den Dicarbonsäuremonomeren (4) sind ein Monomer, in dem X^2 eine Alkoxygruppe ist, und ein Monomer, in dem X^2 ein Halogenatom ist, neue Verbindungen. Die Verbindungen können durch Umwandeln von 2H-Pyran-2-on-4,6-dicarbonsäure, die durch die Formel (4) dargestellt wird (worin X für OH steht), in einen Ester oder ein Säurehalogenid derselben durch ein gängiges Verfahren produziert werden. Unter Alkoxygruppen für X^2 ist eine niedrigere Alkoxygruppe bevorzugt, wobei eine C_1 - C_6 -Alkoxygruppe in Anbetracht der Reaktivität für Diamine besonders bevorzugt ist. Unter den Halogenatomen sind ein Chloratom und ein Bromatom bevorzugt.

[0016] Entsprechend der Dicarbonsäurespezies (4) können geeignete Polykondensationstypen verwendet werden. Eine Dehydratisierungs-Polykondensation wird z.B. vorzugsweise verwendet, wenn eine Dicarbonsäurespezies (4) eingesetzt wird, in der X^2 eine Hydroxylgruppe ist. Entsprechend wird eine Alkohol-entfernende Polykondensation vorzugsweise verwendet, wenn ein Dicarbonsäurederivat (4) verwendet wird, in dem X^2 eine Alkoxygruppe ist, und eine Grenzflächen-Polykondensation wird bevorzugt eingesetzt, wenn ein Dicarbonsäurederivat (4) verwendet wird, in dem X^2 ein Halogenatom ist.

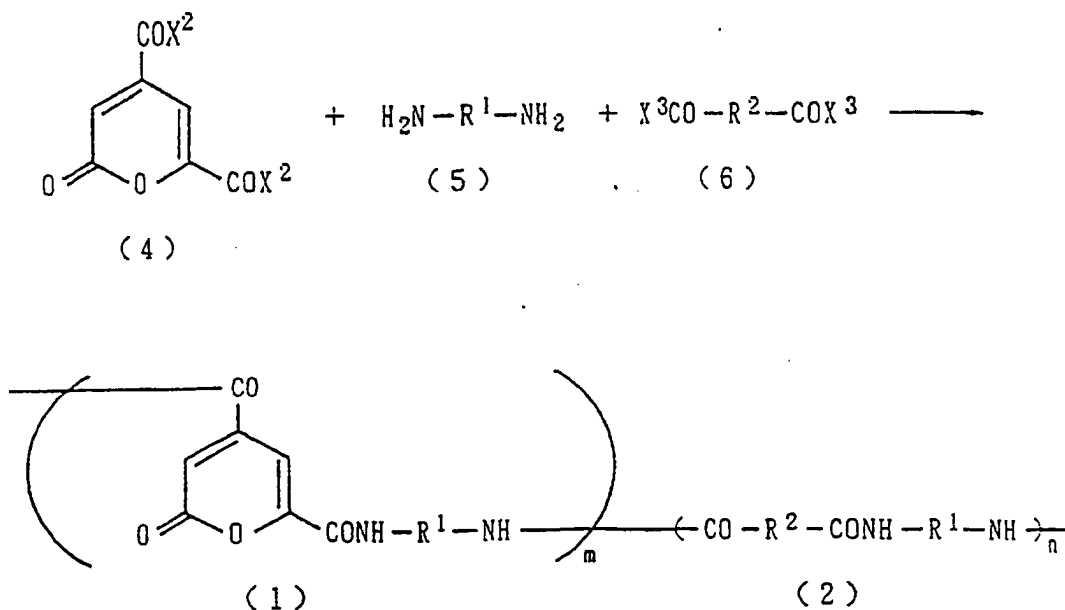
[0017] Bei der Dehydratisierungs-Polykondensation z.B. werden Dicarbonsäure (4) und ein Diamin (5) in einem Molverhältnis von etwa 1:1 vermischt und das Gemisch wird in Gegenwart eines optionalen Dehydratisierungs-Kondensierungsmittels, wie z.B. Dicyclohexylcarbodiimid, erwärmt.

[0018] Bei einer Alkohol-entfernenden Polykondensation werden z.B. ein Dicarbonsäure-Diester (4) und ein Diamin (5) in einem Molverhältnis von etwa 1:1 vermischt und dann wird das Gemisch erwärmt.

[0019] Eine Grenzflächenpolykondensation wird vorzugsweise z.B. durchgeführt, indem eine Grenzfläche zwischen einer Lösung eines Dicarbonsäuredihalogenids (4) in Halogenkohlenwasserstoff und einer wässrigen Lösung, die Alkalihydroxid und ein Diamin (5) enthält, verwendet wird. Beispiele für den Halogenkohlenwasserstoff umfassen Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform. Als Alkalihydroxid wird vorzugsweise Natriumhydroxid eingesetzt.

[0020] Das Polyamid der vorliegenden Erfindung, das sich wiederholende Struktureinheiten der Formel (1) und (2) hat, kann nach dem folgenden Reaktionsschema produziert werden:

Reaktionsschema 2



(wolin X^3 eine Hydroxylgruppe, eine Alkoxygruppe oder ein Halogenatom darstellt; m und n ganze Zahlen sind und R^1 , R^2 und X^2 dieselbe Bedeutung wie oben definiert haben).

[0021] Spezifischer ausgedrückt, ein 2H-Pyran-2-on-4,6-dicarbonsäure-Derivat (4), ein Diamin (5) und ein Dicarbonsäurederivat (6) werden einer Polykondensationsreaktion unterworfen, um dadurch das Polyamid der vorliegenden Erfindung mit sich wiederholenden Struktureinheiten der Formeln (1) und (2) herzustellen.

[0022] Unter Alkoxygruppen für X^3 im Dicarbonsäuremonomer (6) ist eine niedrigere Alkoxygruppe bevorzugt, wobei eine C_1 - C_6 -Alkoxygruppe im Hinblick auf die Reaktivität für Diamine besonders bevorzugt ist. Unter Halogenatomen sind ein Chloratom und ein Bromatom bevorzugt.

[0023] Entsprechend der Dicarbonsäurespezies (4) und (6) können geeignete Typen einer Polykondensation verwendet werden. Beispielsweise wird eine Dehydratisierungs-Polykondensation bevorzugt verwendet, wenn die Dicarbonsäurespezies (4) und (6) verwendet werden, in denen X^2 und X^3 jeweils eine Hydroxylgruppe sind. Entsprechend wird vorzugsweise eine Alkohol-entfernende Polykondensation verwendet, wenn Dicarbonsäurespezies (4) und (6) verwendet werden, in denen jeder der Reste X^2 und X^3 eine Alkoxygruppe ist, und eine Grenzflächenpolykondensation wird vorzugsweise verwendet, wenn die Dicarbonsäurespezies (4) und (6) verwendet werden, in denen X^2 und X^3 jeweils ein Halogenatom sind.

[0024] Diese Reaktionen können in einer Weise ähnlich der im vorstehend beschriebenen Reaktionsschema 1 verwendeten durchgeführt werden, mit der Ausnahme, dass eine willkürliche Menge an Dicarbonsäurederivat (6) zugesetzt wird.

[0025] Das Verhältnis der sich wiederholenden Struktureinheiten (1) zu (2) ($m : n$) ist vorzugsweise 4 : 1 bis 1 : 4, wobei 2 : 1 bis 1 : 2 besonders bevorzugt ist.

[0026] Gegebenenfalls kann eine Vielzahl von Additive dem erfindungsgemäßen Polyamid zugesetzt werden. Beispiele für Additive umfassen ein Antioxidans, ein Färbemittel, einen UV-Absorber, einen Lichtstabilisator, einen Silanhaftvermittler, einen Lagerungsstabilisator, einen Weichmacher, ein Gleitmittel, ein Lösungsmittel, einen Füllstoff, ein Anti-Aging-Mittel, ein die Netzbarkeit modifizierendes Mittel und ein die Beschichtbarkeit modifizierendes Mittel.

[0027] In den so erhaltenen Polyamiden der vorliegenden Erfindung verleiht eine 2H-Pyran-2-on-Ringstruktur den Polyamiden Steifigkeit. Die Polyamide können eine Kombination sich wiederholender Struktureinheiten aus einer "steifen Ringeinheit-weichen aliphatischen Ketteneinheit" oder einer "steifen Ringeinheit-steifen aromatischen Gruppeneinheit" haben, indem R^1 und R^2 ausgewählt werden. Die Polyamide, die eine derartige Struktur haben, dienen als Materialien mit einem weiten Bereich physikalischer Eigenschaften und sind als weiche, elastische oder hochfeste Fasern und Kunststoffe einsetzbar. Da der 2H-Pyran-2-on-Ring außerdem eine

hohe Polarität und einen hohen Brechungsindex hat, haben die erfindungsgemäßen Polyamide, die daraus erhalten werden, auch eine hohe Polarität und einen hohen Brechungsindex und sind für Fasern für Stoff verwendbar. Darüber hinaus wird der 2H-Pyran-2-on-Ring in einem Zwischenprodukt während des biologischen Abbaus von Lignin durch Wildtyp-Bakterien gefunden und wird unter Bildung von Kohlendioxid und Wasser in Erde weiter abgebaut. So erfahren die erfindungsgemäßen Polyamide einen schnellen biologischen Abbau durch Ligninabbauende Wildtyp-Bakterien in Erde.

Beispiele

[0028] Die vorliegende Erfindung wird als Nächstes detaillierter anhand von Beispielen beschrieben, die allerdings nicht zur Beschränkung der Erfindung darauf angeführt werden.

Beispiel 1

[0029] In Acetonitril (100 ml) wurde 2H-Pyran-2-on-4,6-dicarbonsäure (nachfolgend als PDC abgekürzt) (10 g) gelöst. Ein Gemisch aus der Lösung und Oxalsäuredichlorid (20 ml) wurde 20 h bei Raumtemperatur reagieren gelassen. Das Reaktionsgemisch wurde unter reduziertem Druck getrocknet und durch Sublimation bei 120°C und etwa 0,1 mmHg gereinigt, wodurch 8,2 g eines entsprechenden Säurechlorids, 2H-Pyran-2-on-4,6-dicarbonsäure-dichlorid (im Folgenden als PDC-chlorid abgekürzt), in Form weißer nadelartiger Kristalle hergestellt wurden.

(¹H-NMR: in d₃-Acetonitril)

PDC: 7,1, 7,4 (Ringproton), 1,43 (-COOH), PDC-chlorid: 7,4, 7,6 (Ringproton)

(¹³C-NMR: in d₃-Acetonitril)

PDC: 145, 152 (> C-COOH), 108, 122 (unsubstituierter Ringkohlenstoff), 161, 165 (Carbonyl und -COOH), PDC-chlorid: 145, 150 (> C-COOH), 110, 128 (Ringkohlenstoff, unsubstituiert), 164 (Keton), 157, 160 (-COCl) ppm.

(IR)

PDC: 3400 (-COOH), 1730 (Keton und Carbonsäure), PDC-chlorid: 1730 (Keton), 1750 (-COCl), 720 (C-Cl) cm⁻¹.

Beispiel 2

[0030] PDC (10 g) wurde in Methanol (500 ml) gelöst und konzentrierte Salzsäure (1 ml) wurde zu der Lösung gegeben. Das resultierende Gemisch wurde durch Sieden für 24 h unter Rückfluss erhitzt und dann bei Umgebungstemperatur unter reduziertem Druck auf 50 ml konzentriert. Chloroform (300 ml) wurde zu dem Gemisch gegeben. Das resultierende Gemisch wurde mit Eis gekühlt und präzipitiertes, nicht-umgesetztes PDC wurde durch Filtration entfernt. Das Filtrat wurde durch Schütteln mit einer wässrigen 0,5 %igen Lösung (100 ml) von Natriumbicarbonat und anschließend 2 Mal mit Wasser (300 ml) verteilt. Die abgetrennte Chloroform-Lösung wurde über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, filtriert und unter reduziertem Druck zur Trockne gebracht, wodurch 7,8 g 2H-Pyran-2-on-4,6-dicarbonsäure-dimethylester (im Folgenden als PDCM abgekürzt) erhalten wurden.

(¹H-NMR: in CDCl₃)

7,15, 7,5 (Ringproton), 3,96 (Methyl)

(¹³C-NMR: in CDCl₃)

54 (Methyl), 142, 150 (> C-COOCH₃), 108, 122 (Ringkohlenstoff, unsubstituiert), 163 (Keton), 160 (-COO-) ppm.

(IR)

1730 (Keton), 1750 (Estercarbonyl), 110, 1280 (-C-O-C).

Beispiel 3

[0031] PDC-chlorid (2,00 g, 9,04 mmol) wurde in Chloroform (30 ml) gelöst. Eine wässrige Lösung (30 ml), die Hexamethyldiamin (1,58 g, 13,6 mmol) und NaOH (0,54 g, 13,6 mmol) enthält, wurde vorsichtig in die Chloroform-Lösung gegossen. Ein Rührpaddel, das an der Flüssigkeit-Flüssigkeit-Grenzfläche angeordnet war, wurde für etwa 10 min mit etwa 30 U/min rotieren gelassen, dann wurde der gebildete Polyamidfilm gesammelt. Der so gebildete Polyamidfilm wurde sukzessive mit heißem Wasser und Ethanol gewaschen und getrocknet, wodurch 2,41 g eines Polyamids, das durch die Formel (1) dargestellt wird, worin R -(CH₂)₆- ist, in Form eines weißen Pulvers erhalten wurden.

(¹H-NMR: in d₇-DMF)

7,1, 7,5 (Ringproton), 8,8 (Amido), 4,4 (α-Methylen), 3,3 (β-Methylen), 1,3 (γ-Methylen)

(¹³C-NMR: in d₇-DMF)

145, 148 (> C-CONH-), 109, 119 (Ringkohlenstoff, unsubstituiert), 150 (Keton), 160 (Amido-Kohlenstoff), 40 (α-Methylen), 27 (β-Methylen), 14 (γ-Methylen) ppm.

(IR)

3280 (> N-H, Amido), 1640 (Carbonyl), 1685 (Amido I), 1540 (Amido II), 2920 (Methylen, Streckschwingung) cm⁻¹.

[0032] Die Grenzviskosität, wie sie in Ameisensäure bei 25°C gemessen wurde, war 1,85 dl/g. Das zahlenmittlere Molekulargewicht und das gewichtsmittlere Molekulargewicht waren 67.000 bzw. 104.000, gemessen durch GPC unter Verwendung von Poly(N-vinylpyrrolidon) als Standard.

Beispiel 4

[0033] Das Verfahren von Beispiel 3 wurde wiederholt, außer dass Decamethyldiamin (2,33 g, 13,6 mmol) anstelle von Hexamethyldiamin verwendet wurde, wodurch 2,73 g eines Polyamids, das durch die Formel (1) dargestellt wird, in der R -(CH₂)₁₀- ist, als weißes Pulver erhalten wurden.

(¹H-NMR: in d₇-DMF)

[0034] Das Peakprofil war identisch mit dem, das in Beispiel 3 erhalten worden war, außer dass Peaks, die zu den Methylenprotonen in γ- und δ-Position zugeordnet wurden, bei etwa 1,4 ppm beobachtet wurden.

(¹³C-NMR: in d₇-DMF)

[0035] Das Peakprofil war identisch mit dem, das in Beispiel 3 erhalten worden war, außer dass die Peaks, die Methylenkohlenstoffen in γ- und δ-Positionen zugeordnet wurden, bei 14 bis 12 ppm beobachtet wurden.

(IR)

[0036] Das IR-Spektrum war ähnlich dem, das in Beispiel 3 erhalten worden war, außer dass die Intensität eines Peaks, der der Streckschwingung von Methylen bei etwa 2920 cm⁻¹ zugeordnet wurde, erhöht war.

[0037] Die intrinsische Viskosität, wie sie in Ameisensäure bei 25°C gemessen wurde, war 2,05 dl/g. Das zahlenmittlere Molekulargewicht und das gewichtsmittlere Molekulargewicht waren 96.000 bzw. 147.000, gemessen durch GPC in ähnlicher Weise wie es in Beispiel 3 angewendet wurde.

Beispiel 5

[0038] Das Verfahren von Beispiel 3 wurde wiederholt, außer dass Dodecamethyldiamin (2,71 g, 13,6 mmol) anstelle von Hexamethyldiamin verwendet wurde, wodurch 3,16 g eines Polyamids, das durch Formel (1) dargestellt wird, worin R -(CH₂)₁₂- war, als weißes Pulver erhalten wurden.

(¹H-NMR in d₇-DMF)

[0039] Das Peakprofil war identisch dem, das in Beispiel 3 erhalten worden war, außer dass Peaks, die methylenischen Protonen in γ-, δ- und ε-Positionen zugeordnet wurden, bei etwa 1,4 ppm beobachtet wurden.

(¹³C-NMR: in d₇-DMF)

[0040] Das Peakprofil war identisch mit dem in Beispiel 3 erhaltenen, außer dass die Peaks, die Methylenkohlenstoffen der γ-, δ- und ε-Positionen zugeordnet wurden, bei 14 bis 11 ppm beobachtet wurden.

(IR)

[0041] Das IR-Spektrum war dem sehr ähnlich, das in Beispiel 3 erhalten worden war, außer dass die Intensität eines Peaks, der einer Streckschwingung von Methylen bei etwa 2920 cm⁻¹ zugeordnet wurde, erhöht war.

[0042] Die Grenzviskosität wurde in Ameisensäure bei 25°C gemessen und war 1,94 dl/g. Das zahlenmittlere Molekulargewicht und das gewichtsmittlere Molekulargewicht waren 72.000 bzw. 113.000, gemessen durch GPC in ähnlicher Weise, wie es in Beispiel 3 erfolgte.

Beispiel 6

[0043] In eine Lösung von PDC-chlorid (2,00 g, 9,04 mmol) in Acetonitril (30 ml) wurde eine Acetonitrillösung (50 ml), die p-Phenylendiamin (0,976 g, 9,04 mmol) und Triethylamin (0,914 g, 9,04 mmol) enthielt, tropfenweise über einen Zeitraum von etwa 1 h unter Eiskühlung gegeben. Nachdem das Gemisch unter Kühlung mit Eis 2 h lang gerührt worden war, wurde Hexamethylphosphorsäuretriamid (im Folgenden als HMPT abgekürzt) (100 ml) dem Gemisch zugesetzt. Das resultierende Gemisch wurde für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das gesamte Gemisch wurde in gesättigte Kochsalzlösung (50 ml) gegeben. Die Präzipitate wurden gesammelt, mit heißem Wasser, Acetonitril und Ethanol gewaschen, wodurch 2,65 g eines Polyaramids, das durch die Formel (1) dargestellt wird, in der R-(p-C₆H₄)- war, als blassgelbes Pulver erhalten wurden.

(¹H-NMR: in d₇-DMF)

7,1, 7,5 (Proton, PDC-Ring), 6,2, 6,8 (Proton, Benzolring), 9,1 (Amido).

(¹³C-NMR: in d₇-DMF)

145, 148 (> C-CONH-, PDC-Ring), 109, 119 (Kohlenstoff, unsubstituiert, PDC-Ring), 134 (> C-NHCO-, Benzolring), 121 (Kohlenstoff, unsubstituiert, Benzolring), 150 (Keton), 160 (Amido-Kohlenstoff) ppm.

(IR)

3275 (> N-H, Amido), 1640 (Carbonyl), 1685 (Amido I), 1544 (Amido II), 3040, 2980 (C-H, Benzolring) cm⁻¹.

[0044] Die Grenzviskosität, gemessen in Ameisensäure bei 25°C, war 2,20 dl/g. Das zahlenmittlere Molekulargewicht und das gewichtsmittlere Molekulargewicht waren 101.000 bzw. 154.000, gemessen durch GPC in ähnlicher Weise wie in Beispiel 3.

Beispiel 7

[0045] Das Verfahren von Beispiel 6 wurde wiederholt, außer dass m-Phenylendiamin (0,976 g, 9,04 mmol) verwendet wurde, wodurch 2,07 g eines Polyaramids, das durch die Formel (1), in der R-(m-C₆H₄)- ist, dargestellt wird, als blassgelbes Pulver erhalten wurden.

(¹H-NMR: in d₇-DMF)

7,1, 7,5 (Proton, PDC-Ring), 6,2, 6,8, 7,2 (Proton, Benzolring), 9,1 (Amido).

(¹³C-NMR: in d₇-DMF)

146, 148 (> C-CONH-, PDC-Ring), 110, 119 (Kohlenstoff, unsubstituiert, PDC-Ring), 133 (> C-NHCO-, Benzolring), 120 (Kohlenstoff, unsubstituiert, Benzolring), 150 (Keton), 162 (Amido-Kohlenstoff) ppm.

(IR)

3275 (> N-H, Amido), 1640 (Carbonyl), 1685 (Amido I), 1544 (Amido II), 3040, 2980 (C-H, Benzolring) cm⁻¹.

[0046] Die Grenzviskosität, die in Ameisensäure bei 25°C gemessen wurde, war 2,88 dl/g. Das zahlenmittlere Molekulargewicht und das gewichtsmittlere Molekulargewicht waren 125.000 bzw. 168.000, gemessen durch GPC nach einem ähnlichen Verfahren wie das in Beispiel 3 verwendete.

Beispiel 8

[0047] Eine wässrige Lösung (50 ml) von PDC (2,00 g, 10,86 mmol) und eine Lösung von p-Xylylendiamin (1,77 g, 13,0 mmol) in Methanol (30 ml) wurden vermischt, wodurch weiße Präzipitate gebildet wurden. Die Präzipitate wurden durch Filtration gesammelt, mit Wasser gewaschen und unter reduziertem Druck getrocknet, wodurch 3,08 g (9,63 mmol) eines 1:1-Salzes davon erhalten wurden. Ein Teil des Salzes wurde in HMPT (100 ml) unter Bildung einer Suspension gelöst. Eine Lösung von Dicyclohexylcarbodiimid (nachfolgend als DCC abgekürzt) (3,97 g, 19,26 mmol) in HMPT (30 ml) wurde der Suspension zugesetzt und das Gemisch wurde für 20 h unter Erwärmen auf 60°C reagieren gelassen. Der als Nebenprodukt gebildete Dicyclohexylharnstoff (im Folgenden als DC-Harnstoff abgekürzt) wurde durch Heißfiltration entfernt und das Filtrat wurde unter Rühren in Methanol (500 ml) gegossen. Die gebildeten Präzipitate wurden durch Filtration gesammelt und getrocknet, wodurch 2,44 g eines Polyaralkylamids, das durch die Formel (1), worin R-(p-CH₂-C₆H₄-CH₂)- ist, dargestellt wird, als blassgelbes Pulver erhalten werden.

(¹H-NMR: in d₇-DMF)

7,1, 7,5 (Proton, PDC-Ring), 6,8 (Proton, Benzolring), 9,0 (Amido), 3,2 (Methylen).

(¹³C-NMR: in d₇-DMF)

145, 147 (> C-CONH-, PDC-Ring), 108, 117 (Kohlenstoff, unsubstituiert, PDC-Ring), 129 (> C-CH₂-, Benzolring), 122 (Kohlenstoff, unsubstituiert, Benzolring), 150 (Keton), 160 (Amido-Kohlenstoff), 64 (Methylen) ppm.

(IR)

3275 (> N-H, Amido), 1640 (Carbonyl), 1684 (Amido I), 1546 (Amido II), 3038, 2984 (C-H, Benzolring) cm⁻¹.

[0048] Die Grenzviskosität, die in Ameisensäure bei 25°C gemessen wurde, war 1,74 dl/g. Das zahlenmittlere Molekulargewicht und das gewichtsmittlere Molekulargewicht waren 62.000 bzw. 94.000, gemessen durch GPC in einem ähnlichen Verfahren wie das in Beispiel 3 verwendete.

Beispiel 9

[0049] PDCM (2,00 g, 9,43 mmol) und 1,4-Cyclohexanformdiamid (1,60 g, 9,43 mmol) wurden vermischt und das Gemisch wurde bei 180°C für 20 h unter Stickstoff reagieren gelassen, während als Nebenprodukt gebildetes Methylformiat durch Destillation entfernt wurde. Verfestigtes Polymer wurde durch Brechen des aus Glas hergestellten Reaktors entnommen, schließlich unter Verwendung eines Mörsers fein zerkleinert und mit heißem Wasser und Ethanol gewaschen, wodurch 2,91 g eines Polyamids, das durch die Formel (1), worin R -(1,4-Cyclohexylen)- ist, dargestellt wird, als blassgelbes Pulver erhalten werden.

(¹H-NMR: in d₇-DMF)

7,1, 7,5 (Proton, PDC-Ring), 4,1, 2,4 (Proton, Cyclohexanring), 8,8 (Amido).

(¹³C-NMR: in d₇-DMF)

143, 146 (> C-CONH-, PDC-Ring), 108, 116 (Kohlenstoff, unsubstituiert, PDC-Ring), 56, 42 (Kohlenstoff, Cyclohexanring), 152 (Keton), 161 (Amido-Kohlenstoff) ppm.

(IR)

3277 (> N-H, Amido), 1641 (Carbonyl), 1682 (Amido I), 1543 (Amido II), 2982 (Cyclohexanring) cm⁻¹.

[0050] Die Grenzviskosität, wie sie in Ameisensäure bei 25°C gemessen wurde, war 2,09 dl/g. Das zahlenmittlere Molekulargewicht und das gewichtsmittlere Molekulargewicht waren 69.000 bzw. 127.000, gemessen durch GPC in einem Verfahren ähnlich dem in Beispiel 3 verwendeten.

Beispiel 10

[0051] PDC-chlorid (0,10 g, 0,45 mmol) und Adipinsäuredichlorid (0,34 g, 1,84 mmol) wurden in Chloroform (20 ml), das in einem 100 ml-Becherglas befand, gelöst. Hexamethyldiamin (1,06 g, 9,10 mmol) und K₂CO₃ (0,31 g, 2,26 mmol), die als Entchlorierungsmittel dienten, wurden in H₂O (10 ml), das in einem 100 ml-Becherglas vorgelegt worden war, gelöst. Die wässrige Lösung wurde vorsichtig in die Chloroformlösung gegossen. Die gebildete Grenzfläche wurde mäßig gerührt, so dass sich die zwei Schichten nicht vermischten, und gebildeter Feststoff wurde mit Hilfe einer Rührschaufel gesammelt. Der Feststoff wurde in H₂O dispergiert, durch Filtration erneut gesammelt und unter reduziertem Druck getrocknet, wodurch ein Copolymer erhalten wurde, für das R¹ -(CH₂)₆- war und R² -(CH₂)₄- war. Die Bildung des Copolymers wurde durch die folgenden Analysen identifiziert.

(FT-IR)

3320 (NH), 2950 (-CH₂-, Methylenkette), 1750 (> CO, Pyronring), 1670 (Amido I), 1540 (Amido II), 1270 (> CN) cm⁻¹

(¹H-NMR)

1,5, 3,4 (Methylenkette), 7,0, 7,4 (PDC-Ring), etwa 7,5 (Amido, Methylenkette), 8,5 (Amido, PDC-Gerüst) ppm (Elementaranalyse)

C : H : O : N = 0,425 : 0,440 : 0,076 : 0,059 (theoretisch, 52 % der PDC-Einführung C : H : O : N = 0,43 : 0,44 : 0,07 : 0,06)

[0052] Der Anteil des eingeführten PDC in das Polymer war 52%, was aus der Elementaranalyse und dem Verhältnis der integralen Höhe in dem Peak (etwa 7,5 ppm), der Methylenketten-Amido zugeordnet wurde, zu der (etwa 8,5 ppm), der dem PDC-Gerüst-Amido zugeordnet wurde.

Beispiel 11

[0053] In einem Vierhalskolben, der mit einem Rührer, einem Stickstoffeinlassrohr, einem Trocknungsrohr und einem Tropftrichter ausgerüstet war, wurden ein Lösungsmittel (Tetrahydrofuran) (20 ml) und Acetonitril (20 ml), Hexamethyldiamin, 0,52 g (4,5 mmol), und Triethylamin (0,63 ml) gegeben. PDC-chlorid (0,2 g, 0,9 mmol) wurde in einem Lösungsmittel (10 ml), das mit dem obigen Lösungsmittel identisch ist, gelöst und die Lösung wurde tropfenweise unter Rühren und unter Kühlung mit Eis zu dem obigen Gemisch gegeben. Nachdem das Rühren beendet war, wurde eine Lösung von Adipinsäurechlorid (0,66 g, 3,62 mmol) in dem selben Lösungsmittel (10 ml) tropfenweise zugesetzt und das Reaktionsgemisch wurde 5 Tage lang polymerisieren gelassen. Das Produkt wurde in H₂O (500 ml) dispergiert, durch Filtration wieder gesammelt und unter reduziertem Druck getrocknet, um dadurch ein Copolymer zu erhalten, in dem R¹ -(CH₂)₆- und R² -(CH₂)₄- war. Die Bildung des Copolymers wurde durch folgenden Analysen identifiziert.

(FT-IR)

3320 (NH), 2950 (-CH₂-, Methylenkette), 1750 (> CO, Pyronring), 1670 (Amido I), 1540 (Amido II), 1270 (> CN) cm⁻¹

(¹H-NMR)

1,5, 3,4 (Methylenkette), 7,0, 7,4 (PDC-Ring), etwa 7,5 (Amido, Methylenkette), 8,5 (Amido, PDC-Gerüst) ppm (Elementaranalyse)

C : H : O : N) 0,477 : 0,441 : 0,072 : 0,058 (theoretisch, 48 % der PDC-Einführung C : H : O : N = 0,48 : 0,44 : 0,07 : 0,06)

[0054] Der Anteil des in das Polymer eingeführten PDC war 48 %, was durch Elementaranalyse und das Verhältnis der integralen Höhe bei dem Peak (etwa 7,5 ppm), der Methylenketten-Amido zugeordnet worden war, zu der des Peaks (etwa 8,5 ppm), der PDC-Gerüst-Amido zugeordnet worden war.

Beispiel 12

[0055] Das Verfahren von Beispiel 11 wurde wiederholt, außer dass Hexamethyldiamin (0,52 g, 4,5 mmol), PDC-chlorid (0,33 g, 1,51 mmol) und Adipinsäurechlorid (0,55 g, 3,01 mmol) verwendet wurden, um dadurch ein Copolymer zu erhalten, in dem R¹ -(CH₂)₆ war und R² -(CH₂)₄- war. Die Bildung des Copolymers wurde durch die folgenden Analysen identifiziert.

(FT-IR)

3320 (NH), 2950 (-CH₂-, Methylenkette), 1750 (> CO, Pyronring); 1670 (Amido I), 1540 (Amido II), 1270 (> CN) cm⁻¹

(¹H-NMR)

1,5, 3,4 (Methylenkette), 7,0, 7,4 (PDC-Ring), etwa 7,5 (Amido, Methylenkette), 8,5 (Amido, PDC-Gerüst) ppm (Elementaranalyse)

C : H : O : N = 0, 467 : 0,434 : 0,092 : 0,065 (theoretisch, 80 % der PDC-Einführung C : H : O : N = 0, 47 : 0,43 : 0,09 : 0,07)

[0056] Der Anteil an eingeführtem PDC in das Polymer war 80%, wobei dieser Wert aus der Elementaranalyse und dem Verhältnis der integralen Höhe bei dem Peak (etwa 7,5 ppm), der Methylenketten-Amido zugeordnet worden war, zu der des Peaks (etwa 8,5 ppm), der dem PDC-Gerüst-Amido zugeordnet worden war, erhalten wurde.

Beispiel 13

[0057] Acetonitril, das als Lösungsmittel zur Reaktion verwendet wurde, war durch Verwendung von Calciumhydroxid für eine Nacht vordehydratisiert und destilliert worden. Anschließend wurde das Acetonitril in Gegenwart von P₂O₅ weiter destilliert, um dadurch ein Lösungsmittel herzustellen. Es wurden destilliertes 1,2-Bis(2-aminoethoxy)ethan (BAE) und Triethylamin verwendet.

[0058] In einen Vierhalskolben, der mit einem Rührer, einem Stickstoffeinlassrohr, ein Trocknungsrohr und einem Tropftrichter ausgestattet war, wurden BAE, 0,21 g (2,32 mmol), Triethylamin (0,27 g, 2,66 mmol) und Acetonitril (50 ml) gegeben. PDC-chlorid (0,50 g, 2,26 mmol) wurde in Acetonitril (50 ml) aufgelöst und die Lösung wurde tropfenweise unter Rühren und unter Kühlung mit Eis zu dem obigen Gemisch gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur für 6 Tage polymerisieren gelassen. Das Produkt wurde in H₂O (1000 ml) dispergiert, durch Filtration gesammelt und unter reduziertem Druck getrocknet. Das getrocknete Produkt wurde in einer Lösung von Trifluoressigsäure in Chloroform gelöst, um eine Trifluoracetylierung durchzuführen. Das Produkt wurde zwei Typen einer Reprazipitation, d.h. Reprazipitation in Methanol oder Wasser und Reprazipitation in einer gesättigten Lösung von LiCl in Diethylformamid unterzogen, wobei zwei Schritte wiederholt wurden. Auf diese Weise wurden 0,62 g Polymer, in dem R¹ -CH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂- war, erhalten wurden. Die Bildung des Polymers wurde durch die folgenden Analysen identifiziert.

(FT-IR)

3320 (NH), 2950 (-CH₂-, Methylenkette), 1750 (> CO, Pyronring), 1670 (Amido I), 1540 (Amido II), 1270 (> CN) cm⁻¹

(¹H-NMR)

3,5, 3,4 (Methylenkette), etwa 7,0 (PDC-Ring), 8,5 (Amido, PDC-Gerüst) ppm

Beispiel 14

[0059] Acetonitril, das als Lösungsmittel zur Reaktion verwendet wurde, war durch Verwendung von Calcium-

hydroxid für eine Nacht vordehydratisiert und destilliert worden. Anschließend wurde das Acetonitril außerdem in Gegenwart von P_2O_5 destilliert, um dadurch ein Lösungsmittel herzustellen. Es wurden destilliertes 1,2-Bis(2-aminoethoxy)ethan (BAE) und Triethylamin verwendet.

[0060] In einen Vierhalskolben, der mit einem Rühren, einem Stickstoffeinlassrohr, einem Trocknungsrohr und einem Tropftrichter ausgestattet war, wurden 0,42 g (4,64 mmol), Triethylamin (0,54 g, 5,32 mmol) und Acetonitril (50 ml) gegeben. PDC-chlorid (0,50 g, 2,26 mmol), gelöst in Acetonitril (25 ml), und Adipinsäurechlorid (0,43 g, 2,26 mmol), gelöst in Acetonitril (25 ml), wurden nach und nach tropfenweise zu dem obigen Gemisch unter Rühren und Kühlung mit Eis gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur für 6 Tage polymerisieren gelassen. Das Produkt wurde in H_2O (1000 ml) dispergiert, durch Filtration gesammelt und unter reduziertem Druck getrocknet. Das getrocknete Produkt wurde in einer Lösung von Trifluoressigsäureanhydrid in Chloroform aufgelöst, um eine N-Trifluoracetylierung durchzuführen. Das Produkt wurde zwei Typen der Repräzipitation unterworfen, d.h. Repräzipitation in Methanol oder H_2O und Repräzipitation in einer gesättigten Lösung von LiCl in Dimethylformamid, wobei die zwei Schritte wiederholt wurden. Auf diese Weise wurden 0,82 g Copolymer, in dem R^1 $-CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2-$ war und R^2 $-(CH_2)_4-$ erhalten. Die Bildung des Polymers wurde durch die folgenden Analysen identifiziert.

(FT-IR)

3320 (NH), 2950 ($-CH_2-$, Methylenkette), 1750 ($> CO$, Pyronring), 1670 (Amido I), 1540 (Amido II), 1270 ($> CN$) cm^{-1}

(1H -NMR)

3,5, 3,4 (Methylenkette), etwa 7,0 (PDC-Ring), 8,5 (Amido, PDC-Gerüst) ppm

(Elementaranalyse)

C : H : O : N = 0,321 : 0,464 : 0,156 : 0,058 (theoretisch, 35 % der PDC-Einführung C : H : O : N = 0,32 : 0,46 : 0,16 : 0,06)

[0061] Der Anteil an eingeführten PDC war 35 %, was durch Elementaranalyse erhalten wurde.

Testbeispiel 1

[0062] Die physikalischen Eigenschaften von Polyamiden und Polyaramiden, die in den Beispielen 3 bis 9 erhalten worden waren, wurden untersucht. Die Resultate sind in Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1

Beisp.	Schmelzpunkt (°C)	Glasübergangstemperatur (°C)	Zugfestigkeit ¹⁾ (g/D)	Brechungsindex ²⁾	Löslichkeit
3	172 (Zers.)	128	9,6	1,78	Ameisensäure, Trifluoressigsäure, DMF, HMPT
4	164 (Zers.)	114	7,2	1,66	Ameisensäure, DMF, HMPT
5	157	108	6,4	1,59	Ameisensäure, DMF, HMPT
6	Zersetzt bei 240	nicht identifiziert	18,5	1,84	Ameisensäure, Trifluoressigsäure, (DMF, HMPT)
7	Zersetzt bei 240	nicht identifiziert	16,2	1,83	Ameisensäure, Trifluoressigsäure, (DMF, HMPT)
8	195 (Zers.)	nicht identifiziert	14,4	1,75	Ameisensäure, Trifluoressigsäure, (DMF, HMPT)
9	180	144	12,1	1,61	Ameisensäure, DMF, HMPT

1) Gramm/Denier

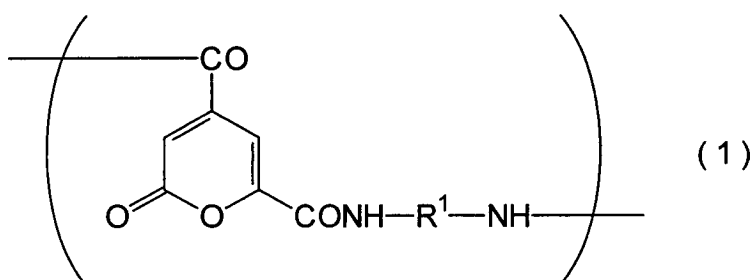
2) Amorpher Film, gemessen bei 20°C unter Verwendung der Na-D-Linie

Industrielle Anwendbarkeit

[0063] Die vorliegende Erfindung stellt ein Polyamid bereit, das einen hohen Brechungsindex und hohe biologische Abbaubarkeit hat und das als weiche, elastische oder hochfeste Fasern und Kunststoffe verwendbar ist.

Patentansprüche

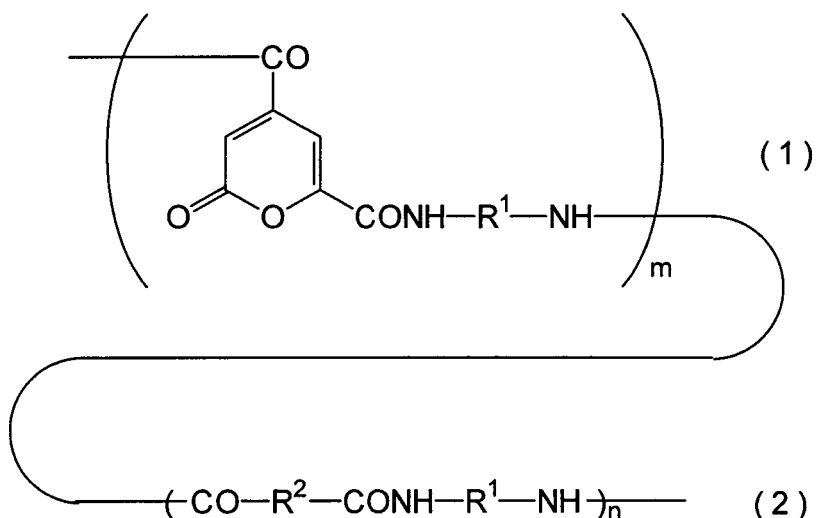
1. Polyamid mit einer sich wiederholenden Struktureinheit der Formel (1);



worin R¹ ein divalenter Kohlenwasserstoffrest ist, der gegebenenfalls ein Heteroatom ohne aktiven Wasserstoff

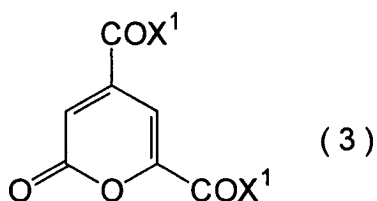
in seiner Struktur aufweist.

2. Polyamid mit sich wiederholenden Struktureinheiten der Formeln (1) und (2):



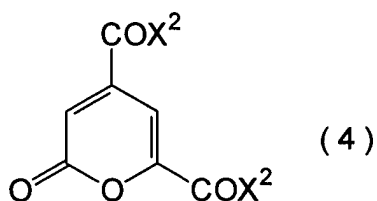
worin R^1 und R^2 , die identisch oder voneinander verschieden sein können, einen divalenten Kohlenwasserstoffrest darstellen, der gegebenenfalls ein Heteroatom ohne aktiven Wasserstoff in ihrer Struktur aufweist, und m und n sind ganze Zahlen.

3. 2H-Pyran-2-on-4,6-dicarbonsäure-Derivat der Formel (3):



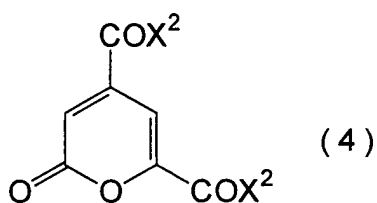
worin X eine Alkoxygruppe oder ein Halogenatom ist.

4. Verfahren zur Herstellung eines Polyamids wie in Anspruch 1 definiert; das Verfahren umfasst die Polykondensation eines 2H-Pyran-2-on-4,6-dicarbonsäure-Derivats der Formel (4):



worin X^2 eine Hydroxylgruppe, eine Alkoxygruppe oder ein Halogenatom ist, und eines durch $H_2N-R^1-NH_2$ repräsentierten Diamins, worin R ein divalenten Kohlenwasserstoffrest ist, der gegebenenfalls ein Heteroatom ohne aktiven Wasserstoff in seiner Struktur aufweist.

5. Verfahren zur Herstellung eines Polyamids wie in Anspruch 2 definiert; das Verfahren umfasst die Polykondensation eines 2H-Pyran-2-on-4,6-dicarbonsäure-Derivats der Formel (4):



worin X^2 eine Hydroxylgruppe, eine Alkoxygruppe oder ein Halogenatom ist, eines durch $H_2N-R^1-NH_2$ repräsentierten Diamins, worin R ein divalenten Kohlenwasserstoffrest ist, der gegebenenfalls ein Heteroatom ohne

aktiven Wasserstoff in seiner Struktur aufweist, und eines durch $X^3\text{CO-R}^2\text{-COX}^3$ repräsentierten Dicarbonsäurederivats, worin R^2 ein divalenter Kohlenwasserstoffrest ist, der gegebenenfalls ein Heteroatom ohne aktiven Wasserstoff in seiner Struktur aufweist, und X^3 ist eine Hydroxylgruppe, eine Alkoxygruppe oder ein Halogenatom.

6. Verfahren gemäss Anspruch 4 oder 5, worin die Polykondensation eine Grenzflächenpolykondensation, eine Dehydratisierungspolykondensation oder eine Polykondensation unter Entfernung von Alkohol ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen