



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8104639**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Werkwijze voor het maken van polytetramethyleenadipamide.**
- ⑤1 Int.Cl.³: C08G 69/04.
- ⑦1 Aanvrager: Stamicarbon B.V. te Geleen.
- ⑦4 Gem.: Dr. H.B. van Leeuwen c.s.
Octrooibureau DSM
Postbus 9
6160 MA Geleen.

- ②1 Aanvraag Nr. 8104639.
- ②2 Ingediend 13 oktober 1981.
- ③2 --
- ③3 --
- ③1 --
- ⑥2 --

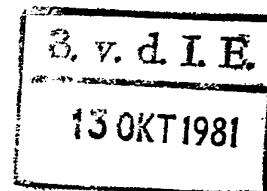
- ④3 Ter inzage gelegd 2 mei 1983.

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

STAMICARBON B.V.

Uitvinders: Edmond H.J.P. BOUR te Limbricht

Jean M.M. WARNIER te Urmond



PN 3334

1

WERKWIJZE VOOR HET MAKEN VAN POLYTETRAMETHYLEENADIPAMIDE

De uitvinding betreft een werkwijze voor het maken polytetra-
methyleenadipamide (nylon-4.6) door uitgaande van adipinezuur en
1.4-diaminobutaan een polymeer te maken en dit zo nodig door verdere
condensatie om te zetten in een hoogmoleculair polyamide. Het is
5 bekend om een prepolymeer te maken door verhitting van het zout van
adipinezuur en 1.4-diaminobutaan bij verhoogde druk en dit in vaste
vorm verder te laten condenseren. Het nadeel hiervan is dat een
drukreactor nodig is. Ook is bekend om diaminobutaan en adipinezuur-
chloride te laten reageren in een grensvlakpolymerisatie. Het nadeel
10 hierbij is de vorming van zoutzuur.

Het doel van de uitvinding is het maken van een polytetra-
methyleenadipamide polymeer op een eenvoudige wijze.

Volgens de uitvinding wordt polytetramethyleenadipamide
gemaakt door adipinezuur en 1.4-diaminobutaan, als zodanig of in de
15 vorm van een zout, in een inert polair organisch oplosmiddel, waarin
het te vormen polymeer bij een temperatuur boven 150°C oplosbaar is,
te verwarmen op een temperatuur tussen 150 en 300°C.

Het voordeel van deze werkwijze is dat zij eenvoudig uitge-
voerd kan worden, ook bij atmosferische of slechts weinig verhoogde
20 druk. Als de werkwijze gebruikt wordt voor het maken van een prepo-
lymeer blijkt dat dit goed nacondenseerbaar is tot een hoogmoleculair
wit polytetramethyleenadipamide.

Het oplosmiddel moet inert zijn ten opzichte van de reactan-
ten en het gevormde polymeer. Verder dient het zodanig polair te zijn
25 dat het gevormde prepolymeer in het oplosmiddel een goede oplos-
baarheid heeft bij een temperatuur boven 150°C. Het kookpunt van het
oplosmiddel bij atmosferische druk ligt liefst boven 150°C en meer in
het bijzonder boven 200°C.

Een oplosmiddel met een kookpunt tussen 150°C en 200°C kan toegepast

8104639

worden, hoewel men dan in het algemeen onder druk zal moeten werken. Voorbeelden van geschikte oplosmiddelen zijn met name 2-pyrrolidon en N-methyl-2-pyrrolidon.

Het voordeel van het gebruik van oplosmiddelen zoals 2-pyrrolidon is, dat de oplosbaarheid van het prepolymer daarin bij temperaturen beneden 50°C zeer laag is, waardoor het mogelijk wordt om het prepolymer door koelen te laten neerslaan, en door filtreren of centrifugeren te winnen. De concentratie van de polyamide-vormende verbindingen in het oplosmiddel hangt mede af van de oplosbaarheid van het te vormen prepolymer of polymer. In het algemeen zal men tussen 10 en 300 gew.-dln. polyamidevormende verbindingen op 100 gew.-dln. oplosmiddel toepassen. Bij voorkeur past men tussen 30 en 150 gew.-dln. polyamidevormende verbindingen op 100 dln. oplosmiddel toe.

Het is mogelijk om uit te gaan van 1.4-diaminobutaan en adipinezuur, zodat de bij de bereiding van polyamiden gebruikelijke zoutvormingsstap vermeden wordt. Indien gewenst kan men echter ook uitgaan van het zout. De molaire verhouding tussen 1.4-diaminobutaan en adipinezuur is 1 : 1 of hoger. Indien een zodanige nacondensatie toegepast wordt dat daarbij het verlies aan diaminobutaan kan optreden, verdient het aanbeveling om een zekere overmaat diaminobutaan toe te passen, bij voorbeeld tussen 0,5 en 15 mol.-% t.o.v. de met het adipinezuur equivalente hoeveelheid, en bij voorkeur een overmaat toe te passen tussen 1,5 en 5 mol.-%. Naast het 1.4-diaminobutaan en het adipinezuur kunnen eventueel nog andere polyamide-vormende verbindingen aanwezig zijn zoals alifatische, cycloalifatische of aromatische dicarbonsuren en/of diamines of copolymeriseerbare lactamen. Voorbeelden hiervan zijn barnsteenzuur, sebacinezuur, isoftaalzuur, tereftaalzuur, hexamethyleendiamine, diaminomethylbenzeen, caprolactam, laurinolactam, ϵ -aminocapronzuur, en 11-aminoundecacarbonsuur. Dergelijke verbindingen worden toegepast in ten hoogste ondergeschikte hoeveelheden van minder dan 25 gew.-% berekend op het 1.4-diaminobutaan en adipinezuur. Bij voorkeur bereidt men het homopolymer. Eventueel kan bij de polymerisatie of prepolymerisatie verder een katalysator aanwezig zijn, zoals fosforzuur of een ander zuur, en kunnen ook middelen om het molecuulgewicht te regelen aanwezig zijn zoals azijnzuur of benzoëzuur.

De werkwijze volgens de uitvinding kan toegepast worden voor

de bereiding van een prepolymer, dat wil zeggen een polymeer met een relatief laag molecuulgewicht, overeenkomend met een relatieve viscositeit (η_{rel} , gemeten bij 20°C aan een oplossing van 1,0 gr polymeer in 100 ml 96% zwavelzuur) tussen 1,05 en 2,25, in de meeste gevallen
5 tussen 1,10 en 2,25. Hiertoe past men een relatief lage temperatuur en/of relatief lage verblijftijd van de reactanten toe. Het zo verkregen prepolymer kan afgescheiden worden en door verdere condensatie in de vate fase, liefst in een waterdamp bevattende atmosfeer en een temperatuur tussen 250°C en het smeltpunt van het polymeer, omgezet wor-
10 den in een hoogmoleculair polyamide met een relatieve viscositeit tussen 2,5 en 7,5. Het voordeel van deze methode is dat het prepolymer bij atmosferische druk bereid kan worden.

Door een hogere temperatuur en/of een langere verblijftijd toe te passen kan ook een hoogmoleculair polyamide verkregen worden, met een
15 relatieve viscositeit boven 2,25, bijvoorbeeld tussen 2,5 en 3,5. Voor het bereiken van een zeer hoog molecuulgewicht, overeenkomend met een relatieve viscositeit van meer dan 3,5, kan het best een nacondensatie in de vaste fase toegepast worden.

De werkwijze wordt bij voorkeur bij ongeveer atmosferische
20 druk uitgevoerd. Eventueel kan een hogere druk toegepast worden, bijvoorbeeld tussen 1 en 5 bar, indien nodig om het oplosmiddel in vloeibare vorm te houden. Het verdient aanbeveling om in ieder geval gedurende de eerste fase van de polymerisatie het vrijkomende water af te voeren, zonodig door enige tijd een druk van minder dan 1 bar toe
25 te passen.

De werkwijze wordt uitgevoerd bij een temperatuur tussen 150°C en 300°C, en bij voorkeur tussen 175°C en 300°C. Indien men slechts een prepolymer wenst te bereiden is een temperatuur tussen 175°C en 225°C heel geschikt. Voor de bereiding van een polyamide met
30 een hoger molecuulgewicht past men bij voorkeur een temperatuur tussen 225°C en 290°C toe. In het laatste geval kan de temperatuur gedurende de polymerisatie ook geleidelijk opgevoerd worden.

Het gevormde polymeer kan afgescheiden worden door het oplosmiddel af te dampen of door een zodanige hoeveelheid van een
35 niet-oplosmiddel toe te voegen dat het polymeer neerslaat. Bij voorkeur past men echter een oplosmiddel toe waarin het polymeer bij een temperatuur beneden 50°C niet of slecht oplosbaar is, zodat bij

koeling van de oplossing tot bijvoorbeeld een temperatuur van 20°C tot 30°C het polymeer neerslaat en door filtreren of centrifugeren gewonnen kan worden. 2-Pyrrolidon en N-methyl-2-pyrrolidon zijn voorbeelden van zulke oplosmiddelen.

- 5 De werkwijze volgens de uitvinding maakt het mogelijk in relatief korte tijd (in de orde van enkele uren) polymeren met hoge molekuulgewichten te bereiden.

De uitvinding zal worden toegelicht aan de hand van de volgende voorbeelden, zonder tot de daarin beschreven uitvoeringsvormen beperkt te zijn.

10

Voorbeeld I

- De polymerisatie werd uitgevoerd in een reactor, voorzien van een roerder, verwarmingsmantel en terugvloeikoeler. Bij een temperatuur van 120°C werd 31,7 g adipinezuur opgelost in 100 g
- 15 2-pyrrolidon. Vervolgens werd onder roeren 19,1 g 1.4.diaminobutaan toegevoegd waarbij zich een neerslag van het adipinezure-zout vormde. Bij verwarming tot 165°C loste dit zout weer op. De oplossing werd gedurende 6 uur op 185°C gehouden en vervolgens in water van kamertemperatuur gecoaguleerd. Het hierbij gevormde neerslag werd afge-
- 20 filtreerd, gewassen met warm water en gedroogd. Op deze wijze werd 37 g wit polytetramethyleenadipamide in poedervorm met een relatieve viscositeit (gemeten bij 20°C aan een oplossing van 1,0 gram polymeer in 100 ml 96% zwavelzuur) van 1,3 verkregen.
- Door nacondensatie gedurende 8 uur bij 260°C in een atmosfeer van
- 25 stikstof en waterdamp (volumeverhouding 3 : 1) werd een wit polyamide met een relatieve viscositeit van 5,57 verkregen.

Voorbeeld II

- Op verder bekende wijze werd het zout van 1.4.diaminobutaan met adipinezuur bereid. 175 g van het zout werd onder roeren bij 180°C
- 30 opgelost in 400 g 2-pyrrolidon. Vervolgens werd de oplossing 6 uur verwarmd op 210°C onder enige reflux van het oplosmiddel. Hierna werd het polyamide door koeling gewonnen en opgewerkt op de in voorbeeld I beschreven wijze.
- Het witte poedervormige polyamide 151 g bezat een relatieve viscosi-
- 35 teit van 1,55.

8104639

CONCLUSIES

1. Werkwijze voor de bereiding van een in hoofdzaak uit eenheden
[NH-(CH₂)₄-NH-CO-(CH₂)₄-CO] bestaand polymeer uitgaande van
adipinezuur, 1.4.diaminobutaan en desgewenst tot 25 gew.-%
berekend op deze verbindingen van een of meer andere onder de
5 reactiecondities polyamide-vormende verbindingen, met het kenmerk,
dat men de uitgangsverbindingen als zodanig of in de vorm van een
zout in een inert polair organisch oplosmiddel waarin het te vor-
men polymeer bij een temperatuur boven 150°C oplosbaar is, ver-
warmt op een temperatuur tussen 150°C en 300°C tot een polymeer
10 gevormd is, en vervolgens het polymeer uit de oplossing wint.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men de poly-
merisatie uitvoert bij een temperatuur tussen 175°C en 300°C.
3. Werkwijze volgens conclusie 1-2, met het kenmerk, dat men een
oplosmiddel met een kookpunt bij atmosferische druk van tenminste
15 150°C toepast.
4. Werkwijze volgens conclusie 1-3, met het kenmerk, dat men een
oplosmiddel met een kookpunt bij atmosferische druk van tenminste
200°C toepast.
5. Werkwijze volgens conclusie 1-4, met het kenmerk, dat men een
20 oplosmiddel toepast waarin het te vormen polymeer bij een tem-
peratuur beneden 50°C niet of slecht oplosbaar is.
6. Werkwijze volgens conclusie 1-4, met het kenmerk, dat men als
oplosmiddel 2-pyrrolidon of N-methyl-2-pyrrolidon toepast.
7. Werkwijze volgens conclusie 1-6, met het kenmerk, dat men een
25 polymeer met een relatieve viscositeit tussen 1,10 en 2,25 bereidt
en dit na afscheiding uit de oplossing verder condenseert tot een
polyamide met een hoger molecuulgehalte.
8. Werkwijze volgens conclusie 1-7, met het kenmerk, dat men tussen
30 en 150 gew.-dl. polyamidevormende componenten per 100
30 gew.-dl. oplosmiddel toepast.
9. In hoofdzaak uit eenheden [NH-(CH₂)₄-NH-CO(CH₂)₄-CO] bestaande
polyamide verkregen met de werkwijze volgens een of meer der
conclusies 1-8.

VNP/

8104639