



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) **CH** **718 499 A2**

(51) Int. Cl.: **C08G 69/28** (2006.01)
C08L 77/06 (2006.01)

Patentanmeldung für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) **PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 00367/22

(71) Anmelder:
EMS-CHEMIE AG, Via Innovativa 1
7013 Domat/Ems (CH)

(22) Anmeldedatum: 01.04.2022

(43) Anmeldung veröffentlicht: 14.10.2022

(30) Priorität: 01.04.2021 EP 21166668.0

(72) Erfinder:
Botho Hoffmann, 7013 Domat/Ems (CH)
Eoin Quinlan, 9497 Triesenberg (LI)

(54) **Erneuerbare Cycloaliphatische Diamine und Polymere daraus.**

(57) Die Erfindung betrifft die Verwendung eines aus natürlichen Ressourcen gewonnenen Diaminmonomers bei der Herstellung von Polymeren, wobei ein erneuerbarer Kohlenstoffindex (RCI), bezogen auf das Monomer, von mindestens 0,85 vorhanden ist.

Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von aminhaltigen Monomeren, die aus natürlichen Ressourcen stammen, zur Herstellung von Polymeren.

Stand der Technik

[0002] Cycloaliphatische Strukturelemente bilden die Grundlage für mehrere relevante chemische Zwischenprodukte. Zum Beispiel bilden Bis(cyclohexyl)-Systeme die Grundlage für Epoxidhärter oder für Polyamide.

[0003] Die Herstellung solcher Bis(cyclohexyl)-Systeme ist bekannt. Typischerweise ist der Ausgangspunkt für solche Materialien Toluol (das in Erdöl vorkommt) oder Anilin, das durch Nitrierung von Benzol entsteht, das wiederum aus Erdöl gewonnen wird.

[0004] In den letzten Jahren hat sich das Verbraucherverhalten in Richtung Nachhaltigkeit entwickelt. Dies spiegelt sich in den industriellen Praktiken wider, z. B. in der Produktion, einschließlich der Beschaffung von Rohstoffen aus erneuerbaren Ressourcen anstelle von Materialien, die mit der Erschöpfung der fossilen Brennstoffreserven verbunden sind. Es zeigt sich auch im Interesse an einer vollständigen Lebenszyklusbewertung, bei der der gesamte Kohlenstoff-Fußabdruck eines Produkts ermittelt wird, wodurch der Hersteller gegenüber dem Endverbraucher stärker in die Verantwortung genommen wird. In der gesamten Industrie ist ein ständiger Drang in diese Richtung zu spüren. Es besteht daher die Notwendigkeit, die Polymerindustrie mit den Anforderungen der Verbraucher in Einklang zu bringen, indem nachhaltige und erneuerbare Analoga in Form von nachhaltigen Monomeren bereitgestellt werden, die anstelle der traditionellen Analoga eingesetzt werden können.

[0005] Polyamide, die aus natürlichen Ressourcen gewonnen werden, sind aus dem Stand der Technik bekannt. So wird in der DE-A-102014221061 beschrieben, wie Terpene einen reichhaltigen Kohlenstoffgerüstbaustein liefern, der in ein terpenbasiertes Lactam umgewandelt und anschließend unter Ringöffnungsbedingungen polymerisiert werden kann, um nachhaltige Homo- oder Copolyamide zu erhalten.

[0006] Die US-A-20110171408 beschreibt die Verwendung von Dicarbonsäuren aus erneuerbaren Ausgangsstoffen in Copolyamiden. Das Prinzip der Verwendung von erneuerbaren Diaminen als zusätzliche Bestandteile in Verbindung mit den genannten erneuerbaren Säuren in Terpolymersystemen wird erwähnt, jedoch wird kein Weg zu deren Bildung vorgeschlagen.

[0007] EP-A-2294111 beschreibt Polymere, die zusätzlich zu einem herkömmlichen Bis(cyclohexyl)-System von einer Dicarbonsäure erneuerbaren Ursprungs abgeleitet sind. Der Gehalt an erneuerbarem Kohlenstoff (RCC, auch RCI für Renewable Carbon Index) solcher Polymere, z.B. MACM12, bei dem MACM als Diaminkomponente und Dodecandisäure erneuerbaren Ursprungs verwendet wird, liegt bei 44 Gew.-%, was auf den höheren Molekulargewichtsbeitrag des Diamins im Vergleich zur Dicarbonsäure zum Gesamtmolekulargewicht der Wiederholungseinheit zurückzuführen ist.

[0008] Zucker können durch bekannte Verfahren in 2,5-Dimethylfuran umgewandelt werden. 2,5-Dimethylfuran kann seinerseits in para-Xylol umgewandelt werden (US-B-8314267). Analog dazu kann 2-Methylfuran in einer durch einen Lewis-Säure-Katalysator vermittelten Reaktion in Toluol umgewandelt werden, wie in US-A-20180029959 beschrieben.

[0009] Die biotechnologische Umwandlung von Zuckern direkt in sechsgliedrige aromatische Reste ist ebenfalls aus dem Stand der Technik bekannt, wobei beispielsweise 4-Aminobenzoessäure oder 2-Aminobenzoessäure (Anthranilsäure) durch fermentative Biosynthese gewonnen werden können. Diese Verfahren sind zum Beispiel in US-B-10173969 und US-A-20140371418 ausführlich beschrieben.

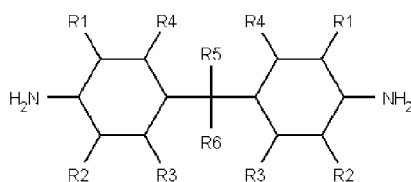
[0010] Lignocellulose-Biomasse, ein reichlich vorhandener Rohstoff und darüber hinaus ein wichtiges Abfallprodukt, besteht aus Cellulose und Lignin und fällt überwiegend in der Zellstoff- und Papierindustrie sowie als Nebenprodukt bei der Biokraftstoffherstellung an. Während die Zellulosekomponente als Ausgangsstoff für Zucker verwendet werden kann, kann die Ligninkomponente als erneuerbare Quelle für BTX (Benzol, Toluol und Xylole) genutzt werden, wie in der wissenschaftlichen Literatur berichtet wird (ACS Sustainable Chem. Eng. 2018, 6, 3472-3480). Eine derart reichhaltige erneuerbare Quelle für aromatische Reste, die zu cycloaliphatischen Gruppen reduziert werden können, ist ansonsten relativ selten anzutreffen.

[0011] Es besteht ein Bedarf an einer breiteren Palette von Monomeren für die Herstellung von Polymeren, die den wachsenden Anforderungen an einen niedrigen Kohlenstoff-Fußabdruck entsprechen.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0012] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf die Verwendung von cycloaliphatischen Diaminen, die aus einer erneuerbaren Quelle stammen. Insbesondere bezieht sich die Erfindung auf ihre Verwendung als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Polymeren.

[0013] Die Erfindung bezieht sich auf die Verwendung des biobasierten Monomers der Struktur



in der R1, R2, R3, R4, R5 und R6 unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C1-C8-Alkyl-, C1-C8-Alkenyl-, C1-C8-Alkynyl-, substituierten oder unsubstituierten Cyclohexyl- oder Aryleinheiten ausgewählt sind, bei der Herstellung von Polyamiden, gekennzeichnet durch einen biobasierten Kohlenstoffgehalt von mindestens 0,85. Der biobasierte Kohlenstoffgehalt kann gemäß ASTM D6866 oder ISO 16620 bestimmt werden.

[0014] Insbesondere bezieht sich die Erfindung auf die Verwendung von Monomeren wie 4,4'-Methylenbiscyclohexylamin (PACM) oder 4,4'-Methylenbis(2-methylcyclohexylamin) (MACM) bei der Herstellung von Polyamiden, gekennzeichnet durch einen biobasierten Kohlenstoffgehalt von mindestens 0,85.

[0015] Die Erfindung bezieht sich auch auf ein Verfahren zur Herstellung von Polyamiden, die die oben genannten Monomere enthalten.

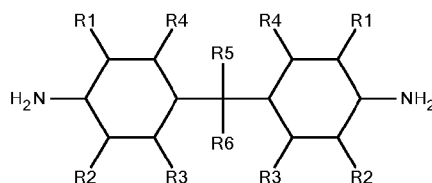
[0016] ASTM D6866 und ISO 16620 legen die Methodik zur analytischen Bestimmung des biobasierten Kohlenstoffgehalts einer Probe durch Messung der Isotopenverteilung der Kohlenstoffatome in einer Probe fest. Aufgrund des ständigen Umsatzes von Kohlenstoff in lebenden Organismen durch CO₂-Fixierung und Atmung wird Kohlenstoff-14 ständig erneuert. In fossilen Kohlenstoffquellen wurde in letzter Zeit kein Kohlenstoff ersetzt, so dass diese Proben an Kohlenstoff-14 verarmt sind. Durch Vergleich der Menge an stabilen Kohlenstoffisotopen oder ihrer Verhältnisse, z. B. des stabilen ¹³C/¹²C-Paares, mit dem in der Probe vorhandenen Kohlenstoff-14 wird der Prozentsatz des modernen Kohlenstoffs bestimmt. Die vorliegende Erfindung ist insbesondere im Lichte der Methoden der ASTM D6866-18 (genehmigte Fassung vom März 2018) zu sehen.

[0017] Nachwachsende Rohstoffe für MACM bzw. PACM sind beispielsweise Toluol, das aus der Cycloaddition von 2-Methylfuran (aus Furfural) und Ethylen gewonnen wird, und Anilin, das aus der Decarboxylierung verschiedener Isomere von biosynthetisierten Aminobenzoesäuren stammt. Lignin ist eine weitere geeignete Quelle für erneuerbare aromatische Komponenten. Die Edukte für diese Stoffe werden wiederum aus erneuerbaren Quellen wie Zucker, Stärke oder Zellstoff gewonnen. Zellstoff wird z. B. aus Holz, Sägemehl, Papier oder Kaffee gewonnen, während Zucker aus Quellen wie Mais, Zuckerrüben oder Zuckerrohr gewonnen werden. Zu den geeigneten Zuckern gehören Glucose, Saccharose, Maltose, Galactose oder Xylose. Die Umwandlung von Zucker in andere Ausgangsstoffe kann durch biotechnologische Verfahren, insbesondere unter Verwendung von Hefen oder Bakterien, erfolgen. Insbesondere Escherichia coli findet bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Ausgangsstoffe besondere Verwendung.

[0018] Ziel der vorliegenden Erfindung ist es daher, Monomere zur Verwendung in der Polymersynthese bereitzustellen, wobei die Monomere von nachhaltiger Herkunft sind, insbesondere, dass sie eine nachweisbare Menge an Kohlenstoff erneuerbaren Ursprungs enthalten.

[0019] Es liegt im Rahmen der Erfindung, nicht-biotechnologische Synthesemethoden zu verwenden, um die chemische Umwandlung der Materialien aus erneuerbaren Quellen zur Bereitstellung von Monomeren zu bewirken. Zum Beispiel die Nitrierung von Toluol mit anschließender Reduktion, die Kondensationsreaktion zwischen Formaldehyd (vorzugsweise aus einer biologischen Methanolquelle) und biologisch gewonnenem Toluol oder biologisch gewonnenem Anilin oder die Reduktion des aromatischen Dimers zum Bis(cyclohexyl)-System. Jede der chemischen Umwandlungsstufen kann erforderlichenfalls durch einen anorganischen Katalysator vermittelt werden. Ein solcher Katalysator kann ein Ruthenium- oder Palladiumkatalysator oder ein Zeolith sein.

[0020] Aufgrund seines erneuerbaren Ursprungs hat das erfindungsgemäße Monomer einen biobasierten Kohlenstoffgehalt von mindestens 85 %. Vorzugsweise beträgt der biobasierte Kohlenstoffgehalt des Monomers 100 %, wobei die Methylenbrückenposition aus einer biobasierten Formaldehydquelle, wie z. B. biosynthetisch gewonnenem Methanol, stammt.



[0021] Der Kohlenstoffgehalt wird nach seinem Index für erneuerbare Kohlenstoffe (eng. renewable carbon index, RCI) eingestuft. Dieser wird für ein einzelnes Molekül oder Monomer bestimmt, indem die Anzahl der aus erneuerbaren Quellen stammenden Kohlenstoffe durch die Gesamtzahl der Kohlenstoffe dividiert wird.

$$RCI = \frac{\text{Anzahl C-Atome erneuerbarem Ursprung}}{\text{Anzahl C-Atome total}}$$

[0022] Der RCI kann experimentell an einer Probe gemessen werden, die nach einer der in ASTM D6866 oder ISO 16620 beschriebenen Methoden bestimmt wird. Der RCI kann entweder als Quotient oder als äquivalenter Prozentsatz ausgedrückt werden.

[0023] Für ein Bis(cyclohexyl)-System mit $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = H$ (PACM) enthält das System 13 Kohlenstoffatome. In dem System mit $R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = H$ und $R_1 = CH_3$ (MACM) sind 15 Kohlenstoffatome vorhanden.

[0024] Ein RCI-Wert von mindestens 0,92 ist im Falle von $R = H$ vorzuziehen, wobei 0,93 vorzuziehen ist, wenn $R = CH_3$. Besonders bevorzugt hat das Monomer einen RCI-Wert von 1.

[0025] Das System auf Bis(cyclohexyl)-Basis kann in verschiedenen isomeren Formen vorliegen. Die isomeren Formen trans-trans, cis-trans und cis-cis sowie Mischungen aus mehr als einer isomeren Form sind Ausführungsformen der Erfindung. Liegt ein Isomerengemisch vor, so ist das trans-trans-Isomer vorzugsweise mit > 20 Gew.-% vorhanden. Am meisten bevorzugt ist ein Isomerengemisch, bei dem das trans-trans-Isomer mit > 45 Gew.-% vorhanden ist. Das Erreichen unterschiedlicher Isomerenverhältnisse hängt von den Bedingungen ab, unter denen die Hydrierung des Vorprodukts stattgefunden hat, sowie von der durchgeführten Reinigung und Isolierung.

Erfindungsgemäße Polymere

[0026] Die Erfindung bezieht sich auch auf die Verwendung der Monomere bei der Herstellung von Polymeren. Insbesondere bezieht sich die Erfindung auf die Verwendung der Monomere zur Herstellung von Polyamiden. Wenn im Sinne der vorliegenden Erfindung von Polyamid die Rede ist, handelt es sich entweder um ein Homopolyamid oder um ein Copolyamid. Die im Folgenden verwendete Nomenklatur entspricht der genormten Bezeichnung nach ISO 16396-1:2015.

[0027] Das Polyamid der vorliegenden Erfindung enthält neben dem erfindungsgemäßen cycloaliphatischen Diamin noch mindestens eine Dicarbonsäure. Das Polyamid der vorliegenden Erfindung ist vorzugsweise vom Typ AABB (auch als PA XY bezeichnet), das durch Kondensation eines Diamins (X) mit einer Dicarbonsäure (Y) gebildet wird. Das erfindungsgemäße Polyamid besteht aus oder umfasst die sich wiederholende AABB-Einheit. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das Polyamid vom Typ AABB/AB (XY/Z) oder AABB/A'A'B'/AB (XY/X'Y'/Z), wobei das Polyamid ein Copolyamid ist, das neben dem Kondensationsprodukt aus dem cycloaliphatischen Diamin und mindestens einer Dicarbonsäure weitere Diamine und/oder weitere Dicarbonsäuren und/oder Lactame und/oder Aminocarbonsäuren enthält. Die AABB- oder AB-Nomenklatur gibt nur die Art der sich wiederholenden Einheit innerhalb des Polyamids an und bezeichnet nicht deren Identität. Bei AABB/AB muss keine strukturelle Ähnlichkeit zwischen den AABB- und den AB-Einheiten bestehen.

[0028] Als geeignete Dicarbonsäuren können aliphatische Säuren erwähnt werden. Zu den geeigneten aliphatischen Dicarbonsäuren gehören Adipinsäure, Pimelinsäure, Suberinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Undecandisäure, Dodecandisäure, Brassylsäure, 1,14-Tetradecandisäure, 1,15-Pentadecandisäure, 1,16-Hexadecandisäure, Octadecandisäure und Dimerfettsäuren. Als Dimerfettsäuren werden solche mit 32 bis 44 Kohlenstoffatomen bevorzugt, wobei 36 oder 44 Kohlenstoffatome am meisten bevorzugt werden.

[0029] Es ist auch möglich, weitere funktionalisierte Dicarbonsäuren im Rahmen der Erfindung zu verwenden. Besonders bevorzugt ist Itaconsäure.

[0030] Die erfindungsgemäß verwendeten Dicarbonsäuren sind vorzugsweise biologischen Ursprungs oder haben mindestens eine funktionelle Gruppe auf biotechnologischem Wege ausgetauscht.

[0031] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden Mischungen von aliphatischen Dicarbonsäuren in Verbindung mit PACM oder MACM erneuerbaren Ursprungs verwendet.

[0032] Vorzugsweise handelt es sich bei der verwendeten Dicarbonsäure um Adipinsäure, Sebacinsäure, 1,12-Dodecandisäure, 1,14-Tetradecandisäure, 1,16-Hexadecandisäure oder ein Gemisch aus mehreren davon.

[0033] Es ist ebenfalls im Rahmen der Erfindung möglich, mindestens eine aromatische Dicarbonsäure zu verwenden. Als die mindestens eine aromatische Dicarbonsäure werden bevorzugt Isophthalsäure, Terephthalsäure, 1,8-Naphthalindicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 2,5-Furandicarbonsäure oder Mischungen davon eingesetzt. Besonders bevorzugt ist die mindestens eine verwendete aromatische Dicarbonsäure eine von Isophthalsäure und Terephthalsäure.

[0034] Die erfindungsgemäßen Copolyamide können eine oder mehrere der vorgenannten Dicarbonsäuren enthalten. Weiterhin können die erfindungsgemäßen Copolyamide ein zweites Diamin enthalten. Geeignete Diamine sind 1,4-Butandiamin, 1,5-Pentandiamin, 2-Methyl-1,5-diaminopentan, 1,6-Hexandiamin, 1,7-Heptandiamin, 1, 8-Octandiamin, 1,9-Nonandiamin, Methyl-1,8-Octandiamin, 1,10-Decandiamin, 1,11-Undecandiamin, 1,12-Dodecandiamin,

1,3-Cyclohexyldiamin, 1, 4-Cyclohexyl-Diamin, 1,3-Bis(aminomethyl)benzol (MXD), 1,4-Bis(aminomethyl)benzol (PXD), 1,3-Bis-(aminomethyl)cyclohexan (1,3-BAC oder MC), 1,4-Bis-(aminomethyl)cyclohexan (1,4-BAC), Isophorondiamin, Norbornanedimethylamin, Isophorondiamin (IPD) oder ein Gemisch dieser Diamine. Das erfindungsgemäße Polyamid ist vorzugsweise frei von einem zusätzlichen Diamin des Typs PACM oder MACM, wobei das PACM oder MACM nicht erneuerbaren Ursprungs ist.

[0035] Ein zweites oder weiteres Diamin, sofern vorhanden, wird vorzugsweise aus einer erneuerbaren oder biobasierten Kohlenstoffquelle gewonnen. Geeignete Diamine sind 1,4-Butandiamin, 1,5-Pentandiamin, das beispielsweise aus der Decarboxylierung von Lysin gewonnen wird, biobasiertes 1,6-Hexamethylendiamin, das beispielsweise aus Glucose gewonnen wird, oder 1,10-Decandiamin, das beispielsweise aus Rizinusöl gewonnen wird. Vorzugsweise enthält das Polyamid der vorliegenden Erfindung nur Diamine erneuerbaren Ursprungs. Besonders bevorzugt umfasst das Polyamid der vorliegenden Erfindung als Diaminkomponente nur Diamine erneuerbaren Ursprungs.

[0036] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist, dass das Monomer in Systemen verwendet wird, in denen ein Lactam oder eine Aminosäure mit dem erfindungsgemäßen Monomer und einer Dicarbonsäure copolymerisiert wird. Bevorzugte Lactame sind Caprolactam und Lauro lactam. Zu den bevorzugten Aminosäuren gehören 10-Aminododecansäure, 11-Aminoundecansäure und 12-Aminododecansäure. Besonders erwähnenswert ist die Verwendung von 11-Aminoundecansäure, die aus Rizinusöl gewonnen wird.

[0037] Das erfindungsgemäße bis-cycloaliphatische Monomer kann auch für die Herstellung von Elastomeren verwendet werden. Bei solchen Elastomeren handelt es sich um Blockcopolymeren, die harte Polyamid-Wiederholungseinheiten und Weichsegment-Wiederholungseinheiten, wie Polyether- oder Polyester-Einheiten, enthalten. Insbesondere die sich wiederholenden Einheiten der Weichsegmente basieren vorzugsweise auf Polytetrahydrofuran (Polytetramethylenetherglykol), Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol. Die Weichsegmente können entweder über eine Amid- oder Esterbindung in das Blockcopolymer eingebracht werden. Dazu wird entweder eine N-terminierte oder eine O-terminierte Gruppe verwendet. Die Weichsegmente können auch auf Polyaminen basieren.

[0038] Wird der Gehalt an erneuerbaren oder biobasierten Stoffen in den unter Verwendung der erfindungsgemäßen Monomere hergestellten Polymeren gemäß ASTM D6866 bestimmt, so gleicht das erneuerbare oder biobasierte Diaminmonomer den Anteil des nicht erneuerbaren Dicarbonsäuremonomers am Gesamtkohlenstoffgehalt des Polymers aus.

Mikrokristalline Polymere

[0039] Vorteilhafterweise ist das unter Verwendung der erfindungsgemäßen Monomere hergestellte Polyamid mikrokristallin und sein Kristallinitätsgrad beträgt mehr als 10 % und weniger als 30 %, bestimmt durch zweites Erhitzen in der DSC gemäß ISO 11357. Die Schmelzenthalpie ist > 5 J/g und < 40 J/g, vorzugsweise < 35 J/g, bestimmt mit DSC nach ISO 11357. Solche mikrokristallinen Polyamide weisen vorzugsweise eine T_m (Schmelztemperatur) zwischen 110 °C und 270 °C auf, wobei T_m nach ISO 11357 gemessen wird.

Amorphe Polymere

[0040] Vorteilhafterweise ist das aus dem Monomer der vorliegenden Erfindung abgeleitete Polyamid amorph, d. h. es weist bei der Messung nach ISO 11357 in einer DSC keinen Schmelzpunkt auf. Solche Polyamide sind durch ihren Glasübergangspunkt (T_g) gekennzeichnet. Vorzugsweise liegt ihr T_g zwischen 80 °C und 220 °C, besonders bevorzugt zwischen 100 °C und 210 °C, wobei der T_g nach ISO 11357 gemessen wird. Amorphe Polyamide sind ferner gekennzeichnet durch eine Schmelzenthalpie ≤ 5 J/g, vorzugsweise < 3 J/g.

Optische Eigenschaften

[0041] Unabhängig davon, ob es sich um ein mikrokristallines oder amorphes Polyamid gemäß DSC-Messungen handelt, ist das Polyamid der vorliegenden Erfindung vorzugsweise in seinem natürlichen Zustand transparent (d. h. vor der Zugabe von Farbstoffen, Pigmenten oder Füllstoffen, die die Transparenz anderweitig stören könnten).

[0042] Ein transparentes Polyamid im Sinne der Erfindung ist ein Material, das eine Transparenz von mindestens 75 %, vorzugsweise 80 %, besonders bevorzugt 85 % aufweist, wenn es gemäß ASTM D1003 an spritzgegossenen Proben von 2 mm Dicke gemessen wird. Außerdem weist das Material eine geringe Trübung auf. Die Trübung des Materials, gemessen an spritzgegossenen Probekörpern wie bei der Transparenz, vor der Zugabe von Farbstoffen, Pigmenten, Füllstoffen oder Additiven und bei der Prüfung nach ASTM D1003 beträgt $< 15\%$, vorzugsweise $< 10\%$, am meisten bevorzugt $< 8\%$.

[0043] Das erfindungsgemäße Material hat gute Klarheitseigenschaften, wie durch Messung gemäß ASTM D1003 bestimmt. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die Klarheit des neuen Materials $> 95\%$. Noch bevorzugter ist die Klarheit $> 98\%$ und am meisten bevorzugt ist die Klarheit $> 99\%$.

Formmassen

[0044] Die erfindungsgemäßen Formmassen enthalten außerdem Modifikatoren, Additive und/oder Füllstoffe. In einer Ausführungsform der Erfindung besteht die Formmasse aus dem erfindungsgemäßen Polyamid oder Copolyamid zusätzlich zu weiteren Komponenten, die aus mindestens einem der Modifikatoren, Additive und Füllstoffe ausgewählt sind.

Schlagzähmodifikatoren

[0045] Das erfindungsgemäße Polyamid kann weiter modifiziert werden, um seine Eigenschaften entsprechend den Anforderungen einzustellen. Es können Schlagzähmodifikatoren verwendet werden.

[0046] Jeder in der Zusammensetzung verwendete Schlagzähmodifikator ist vorzugsweise funktionalisiert, entweder durch Copolymerisation oder durch Pfropfung mit ungesättigten Carbonsäuren, Carbonsäurederivaten oder Glycidylderivaten.

[0047] Bei Schlagzähmodifikatoren, die durch Copolymerisation funktionalisiert werden, liegt der Funktionalisierungsgrad (Menge der ungesättigten Carbonsäure) im copolymerisierten Polyolefin bei 3 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise bei 4 bis 20 Gew.-%, am meisten bevorzugt bei 4,5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Schlagzähmodifikators.

[0048] Zu den erfindungsgemäßen Schlagzähmodifikatoren gehören solche, die auf Ethylen- α -Olefin-Copolymeren basieren. Geeignete Schlagzähmodifikatoren in dieser Kategorie sind Ethylen-Propylen-Copolymere, Ethylen-1-Buten-Copolymere, Ethylen-Octen-Copolymere oder Ethylen-Propylen-1-Buten-Copolymere.

[0049] Wurde der Schlagzähmodifikator durch Pfropfung modifiziert, so beträgt der Grad der Pfropfung bezogen auf das Gesamtgewicht des Schlagzähmodifikators 0,3 bis 2,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,4 bis 2,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 1,9 Gew.-%.

[0050] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können auch Kern-Schale-Schlagzähmodifikatoren verwendet werden. Diese Schlagzähmodifikatoren liegen in Form von mehrschichtigen Polymerpartikeln vor. Der Kern dieser Partikel besteht aus einem Polymer, während die äußere Schicht, die Schale, aus einem anderen Polymer besteht. Das Kernpolymer wird vorzugsweise aus der Gruppe ausgewählt, die Homopolymere und/oder Copolymere von Isopren, Butadien und Vinylmonomeren umfassen. Das Schalenpolymer umfasst vorzugsweise Der Kern-Schale-Schlagzähmodifikator hat eine gewichtsmittlere Teilchengröße von 20 - 500 nm.

[0051] Der erfindungsgemäß verwendete Schlagzähmodifikator kann so ausgewählt werden, dass sein Brechungsindex mit dem Brechungsindex der Polyamid-Formmasse übereinstimmt, um Trübungen, Opazitäten oder Haze, die durch eine Fehlanpassung der Brechungsindizes der Komponenten verursacht werden, zu reduzieren oder zu optimieren.

Zusatzstoffe

[0052] Dem aus den erfindungsgemäßen Monomeren hergestellten Polymer können zusätzliche Stoffe zu den bereits erwähnten zugesetzt werden, um die Materialeigenschaften anzupassen, zu verstärken oder zu verbessern. Je nach Verwendungszweck können ein oder mehrere Zusatzstoffe in einer für den Fachmann angemessenen Konzentration verwendet werden. Zu diesen Stoffen gehören UV-Stabilisatoren, Hitzestabilisatoren, Antioxidantien, Gleitmittel, Formtrennmittel, Farbstoffe, Pigmente, Marker, Tracer, Antistatika, Flammenschutzmittel, Synergisten, Antischaummittel, Vernetzungsmittel, Kettenverlängerer, Metalldeaktivatoren. Zu den Antioxidantien, die sich für die Verwendung im Rahmen der Erfindung eignen, gehören vorzugsweise sterisch gehinderte Phenole oder Phosphite.

Füllstoffe

[0053] Die erfindungsgemäßen Füllstoffe können partikelförmig oder faserig sein. Füllstoffe können auch entweder organisch oder anorganisch sein. Geeignete Füllstoffe für die Erfindung sind unter anderem Kohlenstofffasern, Aramidfasern, Glimmer, Talk, PTFE-Pulver, Kaolin, Quarz, Silikate, Borfasern, Glasfasern, Glasflocken, Glashohlkugeln, Glaskugeln, Kalziumkarbonat, Ruß, einwandige Kohlenstoffnanoröhren, mehrwandige Nanoröhren, Graphen, Graphit (expandiert oder nicht expandiert) und Kieselsäure.

[0054] Werden Füllstoffe verwendet, so sind diese in angemessenen Mengen und entsprechend ihrem Verwendungszweck auszuwählen. Es kann notwendig sein, die Abstimmung der Brechungsindizes von Additiv und Polymer zu optimieren, um die Transparenz der gesamten Formmasse zu erhalten, wenn eine transparente Formmasse erforderlich ist. Da die Verwendung von Füllstoffen die mechanischen Eigenschaften der Polymere verbessern soll, kann ihre Verwendung die Transparenz des Materials beeinträchtigen oder auch nicht. Polymere Formmassen, die Pigmente, Glasfasern oder andere opazitätsverursachende Zusätze enthalten, fallen in den Anwendungsbereich der vorliegenden Erfindung.

Erneuerbarer Kohlenstoff

[0055] Die Erfindung zeichnet sich durch den hohen Anteil an erneuerbarem Kohlenstoff in Bezug auf die Gesamtmenge des vorhandenen Kohlenstoffs aus. Der Gehalt an erneuerbarem Kohlenstoff, bzw. der biobasierte Gehalt, kann nach ASTM D6866 bestimmt werden. Dieses zerstörende Prüfverfahren bestimmt den gesamten biobasierten Kohlenstoffgehalt auf der Grundlage des bei der Verbrennung der Probe freigesetzten Kohlendioxids und kann daher nur verwendet werden, um einen statistischen Durchschnittswert für den gesamten biobasierten Kohlenstoffgehalt in einem Substrat zu erhalten. Wird ein Monomer der vorliegenden Erfindung einer Prüfung nach der Norm unterzogen, so wird ein erneuerbarer Kohlenstoffindex (RCI) von 0,85 bis 1,0 erwartet. Das Brückenatom zwischen den beiden cycloaliphatischen Einheiten kann aus einer biobasierten Quelle stammen oder auch nicht. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache ist der Gehalt an erneuerbarem Kohlenstoff des Monomers größer als 0,85, vorzugsweise größer als 0,90 und am meisten bevorzugt größer als 0,95, bestimmt nach ASTM D6866.

[0056] Wird ein Polymer der Messung nach ASTM D6866 unterzogen, bezieht sich der ermittelte Wert auf alle Kohlenstoffatome in allen Monomeren und/oder wiederkehrenden Einheiten. Somit wird der gesamte biobasierte Kohlenstoffgehalt als Prozentsatz des Polymers ermittelt. Ein Polymer, das unter Verwendung des erfindungsgemäßen biobasierten Monomers und einer Dicarbonsäure ebenfalls erneuerbaren Ursprungs hergestellt wird, kann einen RCI-Wert von bis zu 1 aufweisen, wobei der niedrigere Wert vom relativen Beitrag des Diaminmonomers zur Molekülmasse der sich wiederholenden Einheit abhängt.

Vorteile und Verwendung der Erfindung

[0057] Die erfindungsgemäßen Monomere zeichnen sich durch ihren hohen Gehalt an erneuerbarem Kohlenstoff aus. Der Gehalt an erneuerbarem Kohlenstoff in den Endpolymeren kann gemäß ASTM D6866 gemessen werden. Mit diesem Test wird die Konzentration des „modernen Kohlenstoffs“ in einer Probe bestimmt, d. h. des Kohlenstoffs, der nicht aus fossilen Quellen stammt.

[0058] Bei der Verarbeitung von biobasiertem Anilin wird ein Nitrierungsschritt vermieden. Der Rohstoff für die Polykondensation ist daher frei von nitrierten Verunreinigungen, die sonst in die Ausgangsstoffe übergehen könnten.

[0059] Ein hoher Anteil an erneuerbarem Kohlenstoff ist wünschenswert, da das Endprodukt einen geringen Kohlenstoff-Fußabdruck aufweisen soll. Am Ende der Lebensdauer des Produkts wird durch seine Verbrennung oder seinen potenziellen biologischen Abbau relativ wenig Kohlendioxid in die Atmosphäre freigesetzt, im Gegensatz zu dem von fossilen Brennstoffen, wie es bisher bekannt ist. Das erfindungsgemäße Monomer hat also einen geringen Kohlenstoff-Fußabdruck.

[0060] Die vorliegende Erfindung findet Anwendung in der Polyamid- (oder Nylon)-Industrie und bei deren Verbrauchern, insbesondere aufgrund der Marktanforderungen der Endverbraucher von Polyamiden, die sich zunehmend in Richtung Nachhaltigkeit und umweltfreundlicher Praktiken bewegen.

[0061] Die vorliegende Erfindung erfüllt eine seit langem bestehende Verbrauchernachfrage nach nachhaltigen Diamin-Ausgangsstoffen für die Herstellung von Hochleistungspolyamiden.

[0062] Im Gegensatz zum Stand der Technik, bei dem der erneuerbare Anteil der Polymere durch die Herkunft und Identität des Diamins begrenzt war, ermöglicht die vorliegende Offenbarung, dass hohe Gewichtskonzentrationen des Polymers biologischen, nachhaltigen und erneuerbaren Ursprungs sind, wobei biobasierte Kohlenstoffkonzentrationen von mehr als 0,95 erreicht werden können.

[0063] Die Verwendung des erfindungsgemäßen Monomers umfasst seine Verwendung in Polykondensationsreaktionen zur Herstellung von Polyamid, Polyamid-Elastomeren, Polyamid-Polyimiden und Polyurethan. Sie umfasst auch die Verwendung als Härter für Epoxidharze.

[0064] Die Erfindung findet insbesondere Verwendung bei der Herstellung von Zusammensetzungen zur Verwendung als Folien, Filme oder als Bestandteile von Brillengestellen, Rahmen, Sportgeräten, tragbaren elektronischen Geräten, Gehäusen, Halterungen, Telefonen, Smartphones, Smartwatches, Kamerakuppeln, Überwachungskameras, optischen Linsen, Möbelstücken, Messgeräten, medizinischen Geräten, medizinischen Gefäßen, Behältern, Griffen, Kraftfahrzeugteilen, Dekorationsgegenständen, Kamerateilen, persönlichen Schutzausrüstungen, Gesichtsvisieren, Navigationsgerätekomponten, Fernsehgeräten, Verpackungen und/oder Armbanduhren.

Ausführungsformen der Erfindung

[0065] Ausgewählte bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind in Tabelle 1 dargestellt. In diesen Ausführungsformen wird die Methylenbrücke des Diamins aus einer biologischen Methanolquelle gewonnen, so dass auch sie ein erneuerbares Kohlenstoffatom beisteuert.

[0066] Die jeweiligen sich wiederholenden Einheiten sind mit ihren Gesamtkohlenstoffatomen sowie mit der Anzahl der Kohlenstoffe biologischen oder erneuerbaren Ursprungs pro Einheit, bezeichnet als „Bio-C“, angegeben. Diese Daten werden jeweils für Diamin(e), Dicarbonsäure(n) und, sofern vorhanden, Lactam(e) und/oder ω -Aminosäure(n) angegeben. Der Gesamtbeitrag der biologisch stammenden Kohlenstoffatome wird durch den RCI-Wert für die Diaminkomponente sowie für die Systeme Diamin-Dicarbonsäure und Diamin-Dicarbonsäure/Lactam/ ω -Aminosäuren angegeben. Aus diesen Werten lässt sich der RCI der gesamten Wiederholungseinheiten des erfindungsgemäßen Polymers ableiten.

[0067] Wird ein Copolyamid der Form PA XY/Z gebildet, z.B. PA MACM12/12, PA PACM12/12, PA MACM12/11 oder PA PACM12/11, so liegt das Molverhältnis von XY/Z im Bereich von 1:1 bis 4:1, vorzugsweise 1:1 bis 3:1.

[0068] Die erfindungsgemäß hergestellten Polyamide weisen schließlich einen nachweisbaren Anteil an erneuerbarem Kohlenstoff auf. So weisen die Polymere einen RCI von mindestens 0,3, vorzugsweise 0,4, besonders bevorzugt 0,51 auf.

CH 718 499 A2

Diamin	C-Atome	Bio-C	RCI (Diamine)	Dlsäure	Kurzform	C-Atome	Bio-C	Lactam/ ω -Aminosäure	C-Atome	Bio-C	PA	Gesamt C-Atome	Total Bio- C	RCI (total)
MACM	15	15	1 0	1,12-Dodecandisäure	12	12	0				MACM12	27	15	0 56
PACM	13	13	1 0	1,12-Dodecandisäure	12	12	0				PACM12	25	13	0 52
MACM	15	15	1 0	1,10-Decandisäure	10	10	10				MACM10	25	25	1 00
PACM	13	13	1 0	1,10-Decandisäure	10	10	10				PACM10	23	23	1 00
MACM	15	15	1 0	1,12-Dodecandisäure	12	12	12				MACM12	27	27	1 00
PACM	13	13	1 0	1,12-Dodecandisäure	12	12	12				PACM12	25	25	1 00

Diamin	C-Atome	Bio-C	RCI (Diamine)	Dlsäure	Kurzform	C-Atome	Bio-C	Lactam/ ω -Aminosäure	C-Atome	Bio-C	PA	Gesamt C-Atome	Total Bio- C	RCI (total)
MACM/ PACM Molverhältnis 5 95 to 95 5	13 1- 14 9	13 1-14 9	1 0	1,12-Dodecandisäure	12	12	0				MACM12/ PACM12	25 1-26 9	13 1-14 9	0 52- 0 55
MACM	15	15	1 0	1,12-Dodecandisäure	12	12	0	12	12	0	MACM12/12	39	15	0 38
PACM	13	13	1 0	1,12-Dodecandisäure	12	12	0	12	12	0	PACM12/12	37	13	0 35
MACM	15	15	1 0	1,12-Dodecandisäure	12	12	0	11	11	11	MACM12/ 11	38	26	0 68
PACM	13	13	1 0	1,12-Dodecandisäure	12	12	0	11	11	11	PACM12/ 11	36	24	0 67
MACM	15	15	1 0	Isophthalsäure/Terephthalsäure (Molverhältnis 5 95 to 95 5)	I/T	8	0	12	12	0	MACM/ MACMT/12	35	15	0 43

CH 718 499 A2

Diamin	C-Atome	Bio-C	RCI (Diamine)	Disäure	Kurzform	C-Atome	Bio-C	Lactam/ ω -Aminosäure	C-Atome	Bio-C	PA	Gesamt C-Atome	Total Bio-C	RCI (total)
PACM	13	13	1 0	Isophthalsäure/Terephthalsäure (Molverhältnis 5 95 to 95 5)	I/T	8	0	12	12	0	PACMI/PACMT/12	33	13	0 39
MACM	15	15	1 0	Isophthalsäure	I	8	0	12	12	0	MACMI/12	35	15	0 43
MACM	15	15	1 0	1,14-Tetradecandisäure	14	14	14	12	12	0	MACM14	41	29	0 71
MACM	15	15	1 0	1,16-Hexadecandisäure	16	16	0				MACM16	31	15	0 48
MACM	15	15	1 0	1,18-Octadecandisäure	18	18	18				MACM18	33	33	1 00
PACM	13	13	1 0	1,14-Tetradecandisäure	14	14	14				PACM14	27	27	1 00

Diamin	C-Atome	Bio-C	RCI (Diamine)	Disäure	Kurzform	C-Atome	Bio-C	Lactam/ ω -Aminosäure	C-Atome	Bio-C	PA	Gesamt C-Atome	Total Bio-C	RCI (total)
PACM	13	13	1 0	1,16-Hexadecandisäure	16	16	0				PACM16	29	13	0 45
PACM	13	13	1 0	1,18-Octadecandisäure	18	18	18				PACM18	31	31	1 00
MACM	15	15	1 0	1,14-Tetradecandisäure	14	14	14	12	12		MACM14/12	41	29	0 71
MACM	15	15	1 0	1,16-Hexadecandisäure	16	16	0	12	12		MACM16/12	43	15	0 35
MACM	15	15	1 0	1,18-Octadecandisäure	18	18	18	12	12		MACM18/12	45	33	0 73
PACM	13	13	1 0	1,14-Tetradecandisäure	14	14	14	12	12		PACM14/12	39	27	0 69

Diamin	C-Atome	Bio-C	RCI (Diamine)	Disäure	Kurzform	C-Atome	Bio-C	Lactam/ ω -Aminosäure	C-Atome	Bio-C	PA	Gesamt C-Atome	Total Bio-C	RCI (total)
PACM	13	13	1,0	1,16-Hexadecandisäure	16	16	0	12	12		PACM16/12	41	13	0,32
PACM	13	13	1,0	1,18-Octadecandisäure	18	18	18	12	12		PACM18/12	43	31	0,72
MACM	15	15	1,0	1,14-Tetradecandisäure	14	14	14	11	11		MACM14/11	40	29	0,73
MACM	15	15	1,0	1,16-Hexadecandisäure	16	16	0	11	11		MACM16/11	42	15	0,36
MACM	15	15	1,0	1,18-Octadecandisäure	18	18	18	11	11		MACM18/11	44	33	0,75
PACM	13	13	1,0	1,14-Tetradecandisäure	14	14	14	11	11		PACM14/11	38	27	0,71

Diamin	C-Atome	Bio-C	RCI (Diamine)	Disäure	Kurzform	C-Atome	Bio-C	Lactam/ ω -Aminosäure	C-Atome	Bio-C	PA	Gesamt C-Atome	Total Bio-C	RCI (total)
PACM	13	13	1,0	1,16-Hexadecandisäure	16	16	0	11	11		PACM16/11	40	13	0,33
PACM	13	13	1,0	1,18-Octadecandisäure	18	18	18	11	11		PACM18/11	42	31	0,74

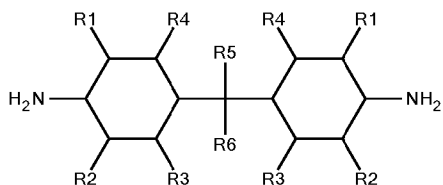
Wege zur Durchführung der Erfindung

[0069] Das erfindungsgemäße Monomer wird nach den in der Polymerchemie bekannten Methoden polymerisiert, typischerweise durch Polykondensation eines Diamins mit einer Dicarbonsäure. Es ist auch möglich, Polyamide durch Reaktion des erfindungsgemäßen Monomers mit Säurechloriden herzustellen.

[0070] Zum Beispiel durch Polykondensation von PACM mit einem erneuerbaren Kohlenstoffindex von 0,93 mit 1,12-Dodecandisäure in Gegenwart von Wasser und einem sauren Katalysator. Nach der Kondensation in einem Autoklaven wird das Material abgekühlt, dekomprimiert und entgast. Anschließend wird das Polymer als Strang extrudiert und granuliert.

Patentansprüche

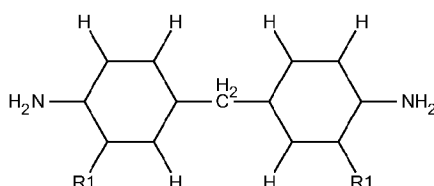
1. Verwendung eines bis-cycloaliphatischen Monomers M der Struktur



wobei R1, R2, R3, R4, R5 und R6 unabhängig voneinander ausgewählt sind als Wasserstoff, C1-C8-Alkyl, Alkenyl, Alkynyl oder Cyclohexyl,

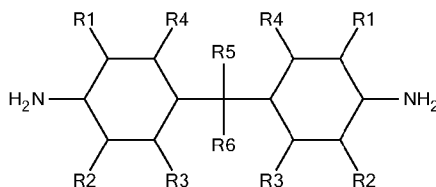
bei der Herstellung eines Polyamids, gekennzeichnet durch einen Index des erneuerbaren Kohlenstoffs, auch RCI genannt, bestimmt nach ASTM D6866, bezogen auf das Monomer, von mindestens 0,85, wobei das Monomer aus Lignin oder aus einer erneuerbaren Quelle von Anilin oder Toluol stammt.

2. Verwendung des Monomers M nach Anspruch 1, wobei R2, R3, R4, R5 und R6 Wasserstoff sind.
3. Verwendung des Monomers M nach Anspruch 1 oder 2, wobei R2, R3, R4, R5 und R6 Wasserstoff sind und R1 Wasserstoff oder Methyl ist.
4. Verwendung des Monomers M nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Monomer von biologisch gewonnenem Anilin abgeleitet ist
5. Verwendung des Monomers M nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Monomer von biologisch gewonnenem Toluol abgeleitet ist.
6. Verwendung des Monomers M nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Monomer von Lignin abgeleitet ist.
7. Verwendung des Monomers M nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Polymer ein Homopolyamid oder ein Copolyamid ist.
8. Verwendung des Monomers M nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Polymer ein Copolyamid PA MY/Z ist, wobei Y eine Dicarbonsäure ist und Z von einem Lactam oder einer ω -Aminosäure abgeleitet ist.
9. Polyamid, enthaltend ein biobasiertes Diamin-Monomer M mit der Struktur



wobei das Monomer aus Lignin oder aus einer erneuerbaren Anilin- oder Toluolquelle abgeleitet ist, wobei R1 aus Wasserstoff, C1-C8-Alkyl, Alkenyl, Alkynyl oder Cyclohexyl ausgewählt ist, gekennzeichnet durch einen erneuerbaren Kohlenstoffindex (RCI) in Bezug auf das biobasierte Diaminmonomer von mindestens 0,85.

10. Polyamid nach Anspruch 9, wobei R1 Methyl oder Wasserstoff, vorzugsweise Wasserstoff, ist.
11. Polyamid-Formmasse, die das Polyamid nach Anspruch 9 oder 10 enthält, wobei die Zusammensetzung außerdem mindestens ein Additiv oder Modifizierungsmittel enthält, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Schlagzähigkeitsmodifikatoren, Weichmachern, Antioxidantien, Flammenschutzmitteln, anorganischen Füllstoffen, Verstärkungsfasern, Füllstoffen, Pigmenten, Farbstoffen und Mischungen davon besteht.
12. Geformter Gegenstand, der die Polyamid-Formmasse nach Anspruch 11 enthält.
13. Formgegenstand nach Anspruch 12, wobei der Formgegenstand ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Folien, Filmen, Brillengestellen, Linsen, Rahmen, Spiegeln, Sportgeräten, tragbaren elektronischen Geräten, Datenspeichergeräten, Haushaltsgeräten, Küchengeräten, Gehäusen, Halterungen, Telefonen, Smartphones, Möbelstücken, Messgeräten, medizinischen Geräten, medizinischen Behältern, Behältern, Griffen, Kraftfahrzeugteilen, Schlüsselteilen, Temperatursensoren, Fernbedienungen, Dekorationsgegenständen, Kamerateilen, Navigationsgerätekomponten, Fernsehgeräten, Audiogeräteteilen, Verpackungen und Armbanduhren.
14. Verfahren zur Herstellung eines biobasierten Polyamids, umfassend die Schritte:
 - a) Bereitstellen eines Diamins mit der Struktur:



abgeleitet von Lignin oder von einer erneuerbaren Quelle von Anilin oder Toluol

wobei R1, R2, R3, R4, R5 und R6 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus Wasserstoff, C1-C8-Alkyl, C1-C8-Alkenyl, C1-C8-Alkynyl, substituiertem oder unsubstituiertem Cyclohexyl oder Aryl;

b) Unterziehen des Diamins einer Polykondensationsreaktion mit mindestens einer Dicarbonsäure und gegebenenfalls mindestens einem Lactam, einer ω -Aminosäure oder deren Mischungen;

c) Isolierung des gebildeten Polyamids,

gekennzeichnet durch einen Index des erneuerbaren Kohlenstoffs, auch RCI genannt bestimmt nach ASTM D6866 in Bezug auf das Diamin, von mindestens 0,85.

15. Verfahren zur Herstellung eines biobasierten Polyamids nach Anspruch 9, gekennzeichnet durch einen Index des erneuerbaren Kohlenstoff, auch RCI genannt, bestimmt nach ASTM D6866 in Bezug auf das Polymer, von mindestens 0,3.