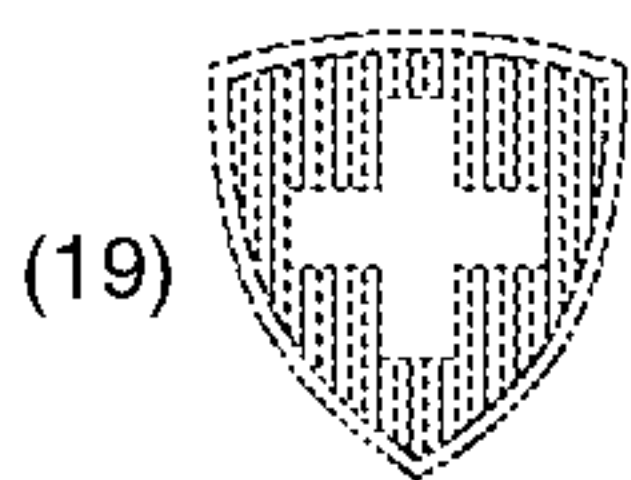




SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) **CH** **716 503 B1**

(51) Int. Cl.: **C08G** **69/26** (2006.01)
C08L **77/06** (2006.01)

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) **PATENTSCHRIFT**

(21) Anmeldenummer: 00308/20

(22) Anmeldedatum: 17.03.2020

(24) Patent erteilt: 15.02.2021

(45) Patentschrift veröffentlicht: 15.02.2021

(73) Inhaber:
EMS-CHEMIE AG, Via Innovativa 1
7013 Domat-Ems (CH)

(72) Erfinder:
Andreas Bayer, 7013 Domat/Ems (CH)
Rene Gisler, 7000 Chur (CH)
Markus Villiger, 7013 Domat/Ems (CH)
Walter Zeller, 7013 Domat/Ems (CH)

(54) **Verfahren zur Herstellung von Polyamiden.**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von teilkristallinen aliphatischen Polyamiden (A) auf Basis von aliphatischen Diaminen und aliphatischen Dicarbonsäuren sowie ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Formmassen enthaltend diese Polyamide, umfassend die Stufen:

- (a) Die im Zustand der Schmelze vorliegenden Monomere und Wasser (W) sowie optional monofunktionelle Regler, Katalysatoren und Prozesshilfsstoffe im Schmelzzustand oder gelöst/dispergiert in Wasser werden ohne Vormischung separat bei einer Temperatur T0 in eine erste Oligomerisierungszone kontinuierlich eingespeist, wobei die Wassermenge, bezogen auf das Gewicht aller Edukte zur Herstellung des Polyamids (A) höchstens 20 Gew.-%, beträgt;
- (b) Die in Stufe (a) zugeführte Zusammensetzung wird einer Oligomerisierung in einer ersten Oligomerisierungszone ohne Stoffaustausch mit der Umgebung bei einer Temperatur T1 und einem Druck P1 unterzogen;
- (c) Die Reaktionsmischung aus Stufe (b) wird in eine zweite Oligomerisierungszone überführt und dort die Oligomerisierung bei einer Temperatur T2 und einem Druck P2 weitergeführt, wobei ein Teil des Wassers über die

Dampfphase abgeschieden wird und wobei $T2 \geq T1$ und $P2 < P1$ ist;

- (d) Die Reaktionsmischung aus Stufe (c) wird in eine Nachkondensationszone überführt und dort bei einer Temperatur T3 und einem Druck P3 unter Freisetzung von Wasser weiterkondensiert, wobei $T3 \geq T2$ und $P3 < P2$ ist und wobei eine flüssig-gasförmige Reaktionsmischung gebildet wird;
- (e) Die Reaktionsmischung aus Stufe (d) wird einer Auszugszone zugeführt, wo das flüssige, in der Schmelze befindliche Polyamid (A) nach Abtrennung der Gasphase, kompaktiert, im Fall der Herstellung von Formmassen mit Füllstoffen (B) sowie Additiven (C) vermischt, gegebenenfalls weiter entgast, ausgetragen und nach Kühlung granuliert wird.

Beschreibung**TECHNISCHES GEBIET**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von teilkristallinen aliphatischen Polyamiden auf Basis aliphatischer Diamine und aliphatischer Dicarbonsäuren bei dem die Monomere in geschmolzenem Zustand unmittelbar in die Reaktionszone dosiert werden.

STAND DER TECHNIK

[0002] Polyamide gehören zu den weltweit in grossem Umfang hergestellten Polymeren und dienen neben den Hauptanwendungsbereichen Folien, Fasern und Werkstoffen einer Vielzahl weiterer Verwendungszwecke. Unter den aliphatischen Polyamiden sind Polyamid 6 und Polyamid 66 die am meisten hergestellten Polymere. Die Herstellung von Polyamid 66 erfolgt überwiegend durch Polykondensation sogenannter AH-Salzlösungen, d. h. von wässrigen Lösungen, die Adipinsäure und 1,6-Diaminohexan in stöchiometrischen Mengen enthalten. Das klassische Verfahren zur Herstellung von Polyamid 6 ist die hydrolytische ringöffnende Polymerisation von Caprolactam.

[0003] Aliphatische Polyamide vom AABB-Typ können somit durch ein Zwei-Stufen-Verfahren hergestellt werden, bei dem eine Dicarbonsäure und ein Diamin in Wasser unter Salzbildung umgesetzt werden, und bei dem die wässrige Salzlösung dann erhitzt wird, um die Polykondensation einzuleiten und voranzutreiben. Das durch die Polykondensation freigesetzte Wasser, wie auch das mit den Ausgangsstoffen zugegebene Wasser, muss letztlich aus der Reaktionsmischung entfernt werden, z.B. durch Verdampfung. Dies erfordert grosse Mengen an Energie und zusätzliche verfahrenstechnische Anlagen. Deshalb wäre es nützlich, Polyamide ohne Zugabe von Wasser zu den Ausgangsstoffen herzustellen, um die Kosten für das Entfernen des Wassers aus dem Produkt zu verringern und die wässrige Salzlösung als Zwischenprodukt zu eliminieren, wodurch das Verfahren insgesamt vereinfacht würde.

[0004] Allerdings bringt die Herstellung von Polyamiden direkt aus den Monomeren ohne Zugabe von Wasser, auch eine Reihe von Problemen mit sich. Zum einen ist zu beachten, dass die Mengen der der Reaktion zugeführten Monomere exakt zu regeln ist, da ein Überschuss eines Monomeren die Molmasse, und damit die physikalischen Eigenschaften des Endproduktes nachteilig beeinflusst. Zum anderen muss sichergestellt werden, dass sich die Monomere in der Schmelze nicht zersetzen.

[0005] So beschreibt EP 1 080 130 A1 eine kontinuierliche Herstellung von Polyamiden aus Dicarbonsäuremonomer und Diaminmonomer ohne Zugabe von Wasser, umfassend das Vermischen von geschmolzenem Dicarbonsäuremonomer und geschmolzenem Diaminmonomer in äquimolaren Mengen um ein geschmolzenes Reaktionsgemisch herzustellen, das Durchleiten des Reaktionsgemisches durch mindestens ein Reaktionsgefäss ohne Entlüftung, wobei die Verweilzeit des Reaktionsgemisches in dem mindestens einen Reaktionsgefäss ohne Entlüftung zwischen 0,01 Minuten und 30 Minuten liegt, wodurch ein erster Produktstrom gebildet wird, der Polyamid und Polymerisationswasser umfasst und Durchleiten des ersten Produktstroms durch mindestens ein Gefäss mit Entlüftung, wodurch Polymerisationswasser entfernt wird um einen zweiten Produktstrom zu bilden, der Polyamid umfasst. In den Ausführungsbeispielen wird lediglich PA66 gearbeitet, das ohne Zusatz von Wasser hergestellt wird. Allerdings haben Versuche gezeigt, dass beim Arbeiten ohne Wasser die Oligomerisierung verzögert einsetzt und so deutlich längere Verweilzeiten in Kauf genommen werden müssen, um in der Oligomerisierungszone ein Gleichgewichtszustand zu erreichen.

[0006] EP 2 327 738 A1 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyamid durch direkte Polykondensation einer Diaminkomponente und einer Dicarbonsäurekomponente, welches die Zugabe einer Diaminkomponente, die 70 Mol-% oder mehr p-Xylylendiamin enthält, zu einer Dicarbonsäurekomponente, die 70 Mol-% oder mehr geradkettige aliphatische Dicarbonsäuren enthält, welche durch Erwärmen im geschmolzenen Zustand gehalten wird, umfasst. Die Temperaturführung erfolgt derart, dass das Reaktionsgemisch unter Druck stets im geschmolzenen Zustand gehalten werden kann. Durch Vermindern des Drucks auf Atmosphärendruck wird das Reaktionswasser aus dem System entfernt und die Kondensationsreaktion vorangetrieben. Auch bei diesem Verfahren, einem batchweisen Herstellverfahren, wird ohne Zusatz von Wasser und einer vorgängigen Salzbildung gearbeitet.

[0007] WO 2014 198 757 A1 betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polyamid-Oligomeren sowie ein Verfahren zur Herstellung von teilkristallinen oder amorphen, thermoplastisch verarbeitbaren Polyamiden aus diesen Polyamid-Oligomeren. Auch bei diesem Verfahren werden die Edukte zunächst in einem beheizbaren und rührbaren Reaktor in eine homogene wässrige Phase überführt und diese wässrige Phase dann aus einem Vorratsgefäss kontinuierlich in eine erste Vorkondensationseinheit, bestehend aus einem dreiteiligen Rohrbündelreaktor mit Wärmeaustauscher, überführt. Dann wird die Reaktionsmischung in einen 2 L Doppelmantel-Reaktor entspannt und von dort entweder kontinuierlich als Feststoff oder als Schmelze ausgetragen. Als teilkristallines aliphatisches Polyamid wird einzig das Polyamid 66 beschrieben. Für die Herstellung der wässrigen Phase werden hierfür 30 Gew.-% Wasser, bezogen auf alle Edukte, verwendet. Die Vorkondensation in der ersten Oligomerisierungseinheit erfolgt dabei bei 250 °C und 40 bar, die Entspannung im Rührreaktor bei 240 °C und 27 bar. In einer Nachkondensation wird die wässrige Oligomerenlösung dann einer weiteren Entspannungseinheit (Abscheider) zugeführt, die bei 295 °C und 5 bar arbeitet. Danach wird das Polymer ausgetragen.

[0008] Die bekannten Verfahren zur Herstellung von Polyamiden, insbesondere aliphatischen Polyamiden sind speziell hinsichtlich der Dosierung und der Mischung der Monomere sowie der Verfahrensführung in der Oligomerenbildung und

der Nachkondensation, noch verbesserungswürdig. Insbesondere verwenden die bekannten Verfahren mit Zugabe von Wasser eine hohe Konzentration an Wasser, um die gebildeten Salze homogen zu lösen und über längere Zeit stabil lagern zu können. Während der Polykondensation muss das als Lösungsmittel eingesetzte Wasser zuzüglich des entstehenden Reaktionswassers verdampft werden, was energetisch betrachtet ineffizient ist. Zudem werden in einem kontinuierlich geführten Prozess für die Salzherstellung und die Lagerung der Salzlösung mindestens zwei voluminöse Behälter mit Equipment benötigt. Andererseits ist bei bekannten Herstellverfahren ohne Zugabe von Wasser die exakte Dosierung der Monomere sowie die Verweilzeit bis zur Erreichung des Gleichgewichtszustandes in der Oligomerisierung kritisch.

AUFGABE DER ERFINDUNG

[0009] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von aliphatischen Polyamiden zur Verfügung zu stellen. Zum einen sollen die Polyamide energieeffizient und ohne die Nachteile einer Batchherstellung zur Verfügung gestellt werden. Zum anderen soll auf die aufwändige Salzherstellung und Lagerung der Salzlösung verzichtet werden. Weiterhin soll das Herstellverfahren aliphatische Polyamide mit äusserst konstanter Qualität, insbesondere betreffend der Lösungsviskosität und der Endgruppen bereitstellen können. Zudem sollen die erfindungsgemäss hergestellten Polyamide sich durch vorteilhafte Produkteigenschaften, insbesondere eine sehr gute Eigenfarbe, gute Foliennote sowie eine nicht zu breite Molmassenverteilung auszeichnen. Insbesondere sollen die Polyamide einen sehr hohen Reinheitsgrad, z.B. eine nur sehr geringe Anzahl an Blackspots (Einschlüsse) aufweisen. Weiterhin sollen auch die typischen Nachteile eines Batch-Verfahrens, wie Limitierung der Ansatzgröße, Zeitverlust durch Befüllung, Entleerung und Reinigung des Reaktionsbehälters, etc. vermieden werden. Des Weiteren soll ein verbessertes Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Formmassen zur Verfügung gestellt werden, die neben dem aliphatischen Polyamid Füllstoffe und/oder Additive enthalten.

[0010] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäss gelöst durch ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von aliphatischen Polyamiden (A) auf Basis von aliphatischen Diaminen und aliphatischen Dicarbonsäuren gemäss Anspruch 1, umfassend die Stufen:

- (a) Die im Zustand der Schmelze vorliegenden Monomere, umfassend das mindestens eine acyclische aliphatische Diamin (Y) und die mindestens eine acyclische aliphatische Dicarbonsäure (X), sowie gegebenenfalls weitere Diamine (V) und Aminocarbonsäuren (Z), und Wasser werden ohne Vormischung separat bei einer Temperatur T_0 in die eine Oligomerisierungszone kontinuierlich eingespeist, wobei die Wassermenge, bezogen auf das Gewicht aller Edukte zur Herstellung des Polyamids (A), höchstens 20 Gew.-% beträgt; optional werden monofunktionelle Regler (S), Katalysatoren (K) und Prozesshilfsstoffe (U) im Schmelzzustand oder gelöst/dispergiert in Wasser ebenfalls der ersten Oligomerisierungszone zugeführt;
- (b) Die in Stufe (a) zugeführte Zusammensetzung wird einer Oligomerisierung in der ersten Oligomerisierungszone ohne Stoffaustausch mit der Umgebung bei einer Temperatur T_1 und einem Druck P_1 unterzogen;
- (c) Die Reaktionsmischung aus Stufe (b) wird in eine zweite Oligomerisierungszone überführt und dort die Oligomerisierung bei einer Temperatur T_2 und einem Druck P_2 weitergeführt, wobei ein Teil des Wassers über die Dampfphase abgeschieden wird und wobei $T_2 \geq T_1$ und $P_2 < P_1$ ist;
- (d) Die Reaktionsmischung aus Stufe (c) wird in eine Nachkondensationszone überführt und dort bei einer Temperatur T_3 und einem Druck P_3 unter Freisetzung von Wasser weiterkondensiert, wobei $T_3 \geq T_2$ und $P_3 < P_2$ ist, und wobei eine flüssig-gasförmige Reaktionsmischung gebildet wird;
- (e) Die Reaktionsmischung aus Stufe (d) wird einer Austragszone, die in einem Temperaturbereich T_4 arbeitet, zugeführt, wo das flüssige, in der Schmelze befindliche Polyamid (A) nach Abtrennung der Gasphase, kompaktiert, gegebenenfalls weiter entgast, ausgetragen und nach Kühlung granuliert wird.

[0011] Diese Aufgabe wird weiterhin gelöst durch ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung einer Formmasse FM, enthaltend wenigstens ein teilkristallines aliphatisches Polyamide A auf Basis von aliphatischen Diaminen und aliphatischen Dicarbonsäuren, gemäss Anspruch 2, umfassend die Stufen:

- (a) Die im Zustand der Schmelze vorliegenden Monomere, umfassend das mindestens eine acyclische aliphatische Diamin (Y) und die mindestens eine acyclische aliphatische Dicarbonsäure (X), sowie gegebenenfalls weitere Diamine (V) und Aminocarbonsäuren (Z), und Wasser werden ohne Vormischung separat bei einer Temperatur T_0 in die eine Oligomerisierungszone kontinuierlich eingespeist, wobei die Wassermenge, bezogen auf das Gewicht aller Edukte zur Herstellung des Polyamids (A), höchstens 20 Gew.-% beträgt; optional werden monofunktionelle Regler (S), Katalysatoren (K) und Prozesshilfsstoffe (U) im Schmelzzustand oder gelöst/dispergiert in Wasser ebenfalls der ersten Oligomerisierungszone zugeführt;

(b) Die in Stufe (a) zugeführte Zusammensetzung wird einer Oligomerisierung in der ersten Oligomerisierungszone ohne Stoffaustausch mit der Umgebung bei einer Temperatur T_1 und einem Druck P_1 unterzogen;

(c) Die Reaktionsmischung aus Stufe (b) wird in eine zweite Oligomerisierungszone überführt und dort die Oligomerisierung bei einer Temperatur T_2 und einem Druck P_2 weitergeführt, wobei ein Teil des Wassers über die Dampfphase abgeschieden wird und wobei $T_2 \geq T_1$ und $P_2 < P_1$ ist;

(d) Die Reaktionsmischung aus Stufe (c) wird in eine Nachkondensationszone überführt und dort bei einer Temperatur T_3 und einem Druck P_3 unter Freisetzung von Wasser weiterkondensiert, wobei $T_3 \geq T_2$ und $P_3 < P_2$ ist, und wobei eine flüssig-gasförmige Reaktionsmischung gebildet wird;

(e) Die Reaktionsmischung aus Stufe (d) wird einer Austragszone, die in einem Temperaturbereich T_4 arbeitet, zugeführt, wo das flüssige, in der Schmelze befindliche Polyamid (A) nach Abtrennung der Gasphase, kompaktiert, mit Füllstoffen (B) und/oder Additiven (C) vermischt, gegebenenfalls weiter entgast, ausgetragen und nach Kühlung granuliert wird.

[0012] Diese Aufgabe wird weiterhin gelöst durch die erfindungsgemäss hergestellten Polyamide (A) gemäss den Ansprüchen 11 und 12.

[0013] Diese Aufgabe wird weiterhin gelöst durch die Polyamid-Formmassen (FM) gemäss Anspruch 13.

[0014] Diese Aufgabe wird schliesslich gelöst durch die Verwendung der erfindungsgemäss hergestellten Polyamide gemäss Anspruch 14 und die Verwendung der erfindungsgemäss hergestellten Polyamid-Formmassen (FM) gemäss Anspruch 15.

[0015] In den abhängigen Ansprüchen sind vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung enthalten.

DARSTELLUNG DER ERFINDUNG

[0016] Überraschenderweise wurde gefunden, dass die oben geschilderte Aufgabe gelöst wird, durch ein Herstellverfahren, das folgende Merkmale umfasst:

- das acyclische aliphatische Diamin und die acyclische aliphatische Dicarbonsäure sowie gegebenenfalls weitere Monomere und monofunktionelle Regler werden nicht wie üblich als wässrige Salzlösung der Reaktionszone zugeführt, sondern als Schmelze jeweils separat direkt in die Reaktionszone dosiert,
- optionale Komponenten, wie monofunktionelle Regler (S), Katalysatoren (K) und Prozesshilfsstoffe (U) werden im Zustand der Schmelze oder gelöst bzw. dispergiert in Wasser unmittelbar in die Reaktionszone dosiert,
- die eingesetzte Wassermenge, bezogen auf das Gewicht aller Edukte für das Polyamid (A), beträgt maximal 20 Gew.-%,
- das Wasser wird ebenfalls direkt in die Reaktionszone eingespeist,
- die einzelnen Reaktionszonen werden kontinuierlich betrieben
- die erfindungsgemäss hergestellten Polyamide (A) können in der Austragszone mit Füllstoffen (B) sowie Additiven (C) vermischt werden, ohne dass das Polyamid (A) hierzu nochmals in einer separaten Compoundierung aufgeschmolzen werden muss.

[0017] Somit ist ein erster Gegenstand der Erfindung ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von aliphatischen Polyamiden (A) auf Basis von aliphatischen Diaminen und aliphatischen Dicarbonsäuren, das u.a. folgende Verfahrensstufen umfasst:

(a) Die im Zustand der Schmelze vorliegenden Monomere, umfassend das mindestens eine acyclische aliphatische Diamin (Y) und die mindestens eine acyclische aliphatische Dicarbonsäure (X), sowie gegebenenfalls weitere Diamine (V) und Aminocarbonsäuren (Z), und Wasser (W) werden ohne Vormischung separat bei einer Temperatur T_0 in eine erste Oligomerisierungszone eingespeist, wobei die Wassermenge bezogen auf das Gewicht aller Edukte zur Herstellung des Polyamids (A) höchstens 20 Gew.-%, bevorzugt weniger als 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 12 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 4 bis 10 Gew.-%, beträgt; optional werden monofunktionelle Regler (S), Katalysatoren (K) und Prozesshilfsstoffe (U) im Schmelzzustand oder gelöst bzw. dispergiert in Wasser ebenfalls der ersten Oligomerisierungszone zugeführt; T_0 liegt bevorzugt im Bereich von 130 bis 200 °C.

(b) Die in Stufe (a) zugeführte Zusammensetzung wird einer Oligomerisierung in der ersten Oligomerisierungszone ohne Stoffaustausch mit der Umgebung bei einer Temperatur T_1 und einem Druck P_1 unterzogen, wobei bevorzugt $T_1 \geq T_0$ ist; T_1 liegt bevorzugt im Bereich von 190 bis 250 °C und P_1 bevorzugt im Bereich von 20 bis 50 bar.

(c) Die Reaktionsmischung aus Stufe (b) wird in eine zweite Oligomerisierungszone überführt und dort die Oligomerisierung bei einer Temperatur T_2 und einem Druck P_2 weitergeführt, wobei ein Teil des Wassers über die Dampfphase abgeschieden wird und wobei $T_2 \geq T_1$ und $P_2 < P_1$ ist; T_2 liegt bevorzugt im Bereich von 240 bis 300 °C und P_2 bevorzugt im Bereich von 5 bis 15 bar.

(d) Die Reaktionsmischung aus Stufe (c) wird in eine Nachkondensationszone überführt und dort bei einer Temperatur T_3 und einem Druck P_3 unter Freisetzung von Wasser weiterkondensiert, wobei $T_3 \geq T_2$ und $P_3 < P_2$ ist, und wobei eine flüssig-gasförmige Reaktionsmischung gebildet wird; T_3 liegt bevorzugt im Bereich von 260 bis 320 °C und P_3 bevorzugt im Bereich von 1 bis 4 bar.

(e) Die Reaktionsmischung aus Stufe (d) wird einer Austragszone, die in einem Temperaturbereich T_4 arbeitet, zugeführt, wo das flüssige, in der Schmelze befindliche Polyamid (A) nach Abtrennung der Gasphase, kompaktiert, gegebenenfalls weiter entgast, ausgetragen und nach Kühlung granuliert wird; die Austragszone arbeitet bevorzugt in einem Temperaturbereich (T_4) von 240 bis 300°C, besonders bevorzugt in einem Bereich von 250 bis 290 °C.

[0018] Somit ist ein zweiter Gegenstand der Erfindung ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Formmassen FM, enthaltend aliphatische Polyamide (A) auf Basis von aliphatischen Diaminen und aliphatischen Dicarbonsäuren, das u.a. folgende Verfahrensstufen umfasst:

(a) Die im Zustand der Schmelze vorliegenden Monomere, umfassend das mindestens eine acyclische aliphatische Diamin (Y) und die mindestens eine acyclische aliphatische Dicarbonsäure (X), sowie gegebenenfalls weitere Diamine (V) und Aminocarbonsäuren (Z), und Wasser (W) werden ohne Vormischung separat bei einer Temperatur T_0 in eine erste Oligomerisierungszone eingespeist, wobei die Wassermenge bezogen auf das Gewicht aller Edukte zur Herstellung des Polyamids (A) höchstens 20 Gew.-%, bevorzugt weniger als 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 12 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 4 bis 10 Gew.-%, beträgt; optional werden monofunktionelle Regler (S), Katalysatoren (K) und Prozesshilfsstoffe (U) im Schmelzzustand oder gelöst bzw. dispergiert in Wasser ebenfalls der ersten Oligomerisierungszone zugeführt; T_0 liegt bevorzugt im Bereich von 130 bis 200 °C.

(b) Die in Stufe (a) zugeführte Zusammensetzung wird einer Oligomerisierung in der ersten Oligomerisierungszone ohne Stoffaustausch mit der Umgebung bei einer Temperatur T_1 und einem Druck P_1 unterzogen, wobei bevorzugt $T_1 \geq T_0$ ist; T_1 liegt bevorzugt im Bereich von 190 bis 250 °C und P_1 bevorzugt im Bereich von 20 bis 50 bar.

(c) Die Reaktionsmischung aus Stufe (b) wird in eine zweite Oligomerisierungszone überführt und dort die Oligomerisierung bei einer Temperatur T_2 und einem Druck P_2 weitergeführt, wobei ein Teil des Wassers über die Dampfphase abgeschieden wird und wobei $T_2 \geq T_1$ und $P_2 < P_1$ ist; T_2 liegt bevorzugt im Bereich von 240 bis 300 °C und P_2 bevorzugt im Bereich von 5 bis 15 bar.

(d) Die Reaktionsmischung aus Stufe (c) wird in eine Nachkondensationszone überführt und dort bei einer Temperatur T_3 und einem Druck P_3 unter Freisetzung von Wasser weiterkondensiert, wobei $T_3 \geq T_2$ und $P_3 < P_2$ ist, und wobei eine flüssig-gasförmige Reaktionsmischung gebildet wird; T_3 liegt bevorzugt im Bereich von 260 bis 320 °C und P_3 bevorzugt im Bereich von 1 bis 4 bar.

(e) Die Reaktionsmischung aus Stufe (d) wird einer Austragszone, die in einem Temperaturbereich T_4 arbeitet, zugeführt, wo das flüssige, in der Schmelze befindliche Polyamid (A) nach Abtrennung der Gasphase, kompaktiert, mit Füllstoffen (B) und/oder Additiven (C) vermischt, gegebenenfalls weiter entgast, ausgetragen und nach Kühlung granuliert wird; die Austragszone arbeitet bevorzugt in einem Temperaturbereich (T_4) von 240 bis 300°C, besonders bevorzugt in einem Bereich von 250 bis 290 °C.

[0019] Im Hinblick auf die zuvor geschilderten Verfahren wird bevorzugt, dass mindestens einer der nachfolgend genannten Temperatur- oder Druckbereiche ausgewählt ist, besonders bevorzugt alle Bereiche gleichzeitig ausgewählt sind: die Temperatur T_0 liegt im Bereich von 130 bis 200 °C; die Temperatur T_1 liegt im Bereich von 190 bis 250 °C; die Temperatur T_2 liegt im Bereich von 240 bis 300 °C; die Temperatur T_3 liegt im Bereich von 260 bis 320 °C; die Temperatur T_4 liegt im Bereich von 240 bis 300 °C; der Druck P_1 liegt im Bereich von 20 bis 50 bar; der Druck P_2 liegt im Bereich von 5 bis 15 bar; der Druck P_3 liegt im Bereich von 1 bis 4 bar.

[0020] Die oben und nachfolgend angegebenen Druckangaben beziehen sich stets auf den absoluten Druck, d.h. der atmosphärische Druck entspricht ca. 1 bar.

[0021] Gegenstand der Erfindung sind auch die so erhältlichen Polyamide (A) sowie die Polyamid (A) enthaltende Polyamid-Formmasse (FM).

[0022] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der aliphatischen Polyamide (A) und der Polyamid-Formmassen (FM), die durch ein Verfahren, wie zuvor und im Folgenden definiert hergestellt sind, vorzugsweise zur Herstellung von Bauteilen in den Anwendungsbereichen Elektro/Elektronik, Automobil und Maschinenbau.

[0023] Das erfindungsgemässe Verfahren weist die folgenden Vorteile auf:

- Das erfindungsgemässe Verfahren ermöglicht die kontinuierliche Herstellung von aliphatischen Polyamiden (A) sowie der Polyamid-Formmassen (FM), so dass die typischen Nachteile eines Batch-Verfahrens, wie Limitierung der Ansatzgrösse, Zeitverlust durch Befüllung, Entleerung und Reinigung des Reaktionsbehälters, Neigung zur Bildung von Ablagerungen an der Innenwand des Reaktionsbehälters, etc. vermieden werden.
- Das Handling der in der Schmelze vorliegenden Komponenten (Diamine, Dicarbonsäuren sowie optional Aminocarbonsäuren und Regler) erlaubt eine wirkungsvolle Reinigung dieser Komponenten durch Filtration bevor sie in die erste Oligomerisierungszone eingespeist werden.
- Die Verwendung von nur geringer Anteilen Wasser und die Vermeidung einer separaten Salzbildung in einem Rührreaktor führt zum einen zu einer vereinfachten Verfahrensführung mit weniger Anlagenteilen sowie einem geringeren Volumen der Anlagenteile und zum anderen zu einer Reduzierung der Verdampfungsenergie.
- Die Polyamid-Bildung erfolgt zunächst ohne Stoffaustausch mit der Umgebung, d. h. insbesondere ohne die sofortige Entfernung von Wasser, wie sie viele der aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren lehren. Somit kann der Verlust an leichter flüchtigen Monomeren, wie z. B. der Diamine (V) oder (Y), vermindert bzw. vermieden werden.
- Da die zweite Oligomerisierungszone des erfindungsgemässen Verfahrens einen Gleichgewichtszustand im Hinblick auf die Molmasse erreicht, ist sichergestellt, dass weder eine Verfestigung noch ein Molmassenaufbau der Polyamidoligomere erfolgt, auch dann nicht, wenn bei einem Produktionsunterbruch, die Polyamidoligomere über längere Zeit gelagert werden müssen.
- Das erfindungsgemässe Verfahren ermöglicht direkt die Herstellung von Polyamid-Formmassen, die das Polyamid (A) neben Füllstoffen (B) sowie Additiven (C) enthalten, ohne dass das Polyamid (A) in fester Form, z.B. als getrocknetes Granulat, vorliegen muss, so dass sich die Verfahrensdauer bis zum Vorliegen der Formmasse (FM) praktisch kaum gegenüber der Herstellung der Polyamide (A) verlängert.

BEGRIFFSDEFINITIONEN

[0024] Im Sinne der vorliegenden Erfindung wird unter dem Begriff „Polyamid“ (Abkürzung PA) ein Oberbegriff verstanden, welcher Homopolyamide und Copolyamide umfasst. Die gewählten Schreibweisen und Abkürzungen für Polyamide und deren Monomere entsprechen den in der ISO-Norm 16396-1 (2015(D)) festgelegten. Die darin verwendeten Abkürzungen werden im folgenden Synonym zu den IUPAC Namen der Monomere verwendet, insbesondere kommen folgende Abkürzungen für Monomere vor: MACM für Bis(4-amino-3-methyl-cyclohexyl)methan (auch als 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethan bezeichnet, CAS-Nr. 6864-37-5), PACM für Bis(4-amino-cyclohexyl)methan (auch als 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan bezeichnet, CAS-Nr. 1761-71-3), TMDC für Bis(4-amino-3,5-dimethyl-cyclohexyl)methan (auch als 3,3',5,5'-Tetramethyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethan bezeichnet, CAS-Nr. 65962-45-0). 1,6-Hexandiamin (oder auch Hexamethyldiamin) wird im Folgenden mit HMDA abgekürzt.

[0025] Teilkristalline Polyamide besitzen neben einer Glasübergangstemperatur einen ausgeprägten Schmelzpunkt und zeigen in der dynamischen Differenz-Kalorimetrie (engl. Differential Scanning Calorimetry, DSC) nach ISO 11357 (2013) bei einer Aufheizrate von 20 K/min bevorzugt eine Schmelzwärme von mehr als 25 J/g, besonders bevorzugt von mehr als 30 J/g, ganz besonders bevorzugt von 30 bis 80 J/g.

[0026] Im Hinblick auf das erfindungsgemässe Polyamid (A) bilden die Monomere der Dicarbonsäure- und der Diamin-komponente sowie der gegebenenfalls eingesetzten Aminocarbonsäuren oder monofunktionellen Reglern durch die Kondensation Wiederholungseinheiten bzw. Endgruppen in Form von Amidgruppen aus, die von den jeweiligen Monomeren abgeleitet sind. Diese machen in der Regel mindestens 95 Mol-%, insbesondere mindestens 99 Mol-% aller im Polyamid vorliegenden Wiederholungseinheiten und Endgruppen aus. Daneben kann das Polyamid auch geringe Mengen anderer Wiederholungseinheiten aufweisen, die aus Abbau- oder Nebenreaktionen der Monomere, beispielsweise der Diamine, resultieren können.

Komponente (A)

[0027] In Stufe (a) des erfindungsgemässen Verfahrens werden die Edukte für die Herstellung des aliphatischen Polyamids (A) bereitgestellt und in flüssigem Zustand ohne vorherige Mischung in eine erste Oligomerisierungszone überführt und dort gemischt. Die Edukte für die Herstellung von Polyamid (A) umfassen wenigstens folgende Komponenten:

(Y) mindestens ein acyclisches aliphatisches Diamin, bevorzugt mindestens ein acyclisches aliphatisches Diamin mit 6 bis 12 C-Atomen

(X) mindestens eine acyclische aliphatische Dicarbonsäure, bevorzugt mindestens eine acyclische aliphatische Dicarbonsäure mit 10 bis 18 C-Atomen

(W) Wasser

[0028] Weitere Edukte für die Herstellung von Polyamid (A), die in Verfahrensstufe (a) bereitgestellt werden können, sind die folgenden Komponenten:

(V) cycloaliphatische Diamine oder Diamine mit aromatischer Struktureinheit

(Z) Aminocarbonsäuren

(S) monofunktionelle Regler, insbesondere Monocarbonsäuren (S1) oder Monoamine (S2)

(K) Katalysatoren (auch als Polykondensationskatalysatoren bezeichnet)

(U) Prozesshilfsmittel

[0029] Die weiteren Komponenten S, K, U können je nach ihrer Beschaffenheit in der Schmelze oder in Form einer wässrigen Lösung bzw. Dispersion in eine erste Oligomerisierungseinheit eingeführt werden.

[0030] Beim Polyamid (A) handelt es sich um ein teilkristallines, aliphatisches Polyamid der Formel VX/YX/Z, wobei mindestens die Polyamideinheit YX vorhanden sein muss (und somit die Einheiten VX und Z optional sind) und wobei die Monomer-Einheiten V, Y, X und Z von den folgenden Molekülen abgeleitet sind, die im Polyamid (A) amidisch gebunden vorliegen:

(V): Cycloaliphatisches Diamin oder Diamin mit aromatischen Struktureinheiten;

(Y): Acyclisches aliphatisches Diamin, bevorzugt mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen;

(X): Acyclische aliphatische Dicarbonsäure, bevorzugt mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen;

(Z): Aminocarbonsäuren, bevorzugt mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen.

[0031] Die erfindungsgemässen Polyamide (A) beruhen demnach auf aliphatischen Diaminen sowie acyclisch, aliphatischen Dicarbonsäuren, liegen teilkristallin vor und weisen eine Schmelzenthalpie von mindestens 25 J/g auf.

[0032] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist das Diamin (Y) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2-Methyl-1,5-pentandiamin, Hexandiamin, insbesondere 1,6-Hexandiamin, 2,2,4-Trimethyl-1,6-hexamethyldiamin, 2,4,4-Trimethyl-1,6-hexamethyldiamin, Nonandiamin, insbesondere 1,9-Nonandiamin, 2-Methyl-1,8-octandiamin, 1,10-Decandiamin, 1,11-Undecandiamin, 1,12-Dodecandiamin und Mischungen davon. Besonders bevorzugt sind die acyclischen, aliphatischen Diamine (Y) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Diaminen mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere 1,6-Hexandiamin, 1,9-Nonandiamin, 1,10-Decandiamin und Mischungen hiervon.

[0033] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sieht vor, dass das Diamin (V) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus cycloaliphatischen Diaminen und Diaminen mit aromatischen Struktureinheiten. Bevorzugt ist das Diamin (V) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Bis-(4-amino-3-methyl-cyclohexyl)-methan (MACM), Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan (PACM), Bis-(4-amino-3-ethyl-cyclohexyl)-methan, Bis-(4-amino-3,5-dimethyl-cyclohexyl)-methan (TMDC), 2,6-Norbornandiamin (2,6-Bis-(aminomethyl)-norbornan), 1,3-Diaminocyclohexan, 1,4-Diaminocyclohexandiamin, Isophorondiamin, 1,3-Bis-(aminomethyl)cyclohexan (BAC), 1,4-Bis-(aminomethyl)cyclohexan, 2,2-(4,4'-Diaminodicyclohexyl)propan, m-Xylyldiamin, p-Xylyldiamin und Mischungen daraus. Besonders bevorzugt sind die Diamine (V) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Bis-(4-amino-3-methyl-cyclohexyl)-methan (MACM), Bis(4-amino-cyclohexyl)methan (PACM), m-Xylyldiamin, p-Xylyldiamin und Mischungen hiervon.

[0034] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sieht vor, dass die acyclische aliphatische Dicarbonsäure (X) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Adipinsäure, 1,7-Heptandisäure, 1,8-Octandisäure, 1,9-Nonandisäure, 1,10-Decandisäure, 1,11-Undecandisäure, 1,12-Dodecandisäure, 1,13-Tridecandisäure, 1,14-Tetradecandisäure, 1,15-Pentadecandisäure, 1,16-Hexadecandisäure, 1,17-Heptadecandisäure, 1,18-Octadecandisäure, und Mischungen davon. Besonders bevorzugt sind die acyclischen, aliphatischen Dicarbonsäuren (X) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Dicarbonsäuren mit 10 bis 16 Kohlenstoffatomen, insbesondere 1,10-Decandisäure, 1,12-Dodecandisäure, 1,14-Tetradecandisäure, 1,16-Hexadecandisäure und Mischungen hiervon.

[0035] Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die α,ω -Aminocarbonsäure (Z) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus α,ω -Aminocaprinsäure, α,ω -Aminoheptansäure, α,ω -Aminooctansäure, α,ω -Aminononansäure, α,ω -Aminodecansäure, α,ω -Aminoundecansäure (AUA) und α,ω -Aminododecansäure (ADA), besonders bevorzugt sind α,ω -Aminoundecansäure und α,ω -Aminododecansäure und Mischungen daraus.

[0036] Innerhalb der Komponente (A) werden die Monomerbausteine bevorzugt derart ausgewählt, dass die Abkürzungen V, X, Y, Z in der Formel VX/YX/Z von den folgenden Molekülen abgeleitet sind, die im Polyamid (A) amidisch gebunden vorliegen:

V: cycloaliphatisches Diamin, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus MACM, PACM, TMDC;

Y: cyclisches aliphatisches Diamin ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,6-Hexandiamin, 1,9-Nonandiamin, 1,10-Decandiamin;

X: acyclische aliphatische Dicarbonsäure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,10-Decandisäure, 1,12-Dodecandisäure, 1,14-Tetradecandisäure, 1,16-Hexadecandisäure;

Z: α,ω -Aminocaprinsäure, α,ω -Aminoundecansäure oder α,ω -Aminododecansäure.

[0037] Bevorzugt enthalten die Polyamide (A) mindestens 50 mol-%, besonders bevorzugt mindestens 60 bis 100 mol-% der Wiederholungseinheiten YX. Somit ist die Summe der Anteile der Struktureinheiten VX und Z bevorzugt zu höchstens 50 mol-%, besonders bevorzugt zu 0 bis 40 mol-% im Polyamid (A) enthalten.

[0038] Insbesondere bevorzugt ist das Polyamid (A) frei an den Polyamideinheiten (V) und (Z), so dass es sich in dieser bevorzugten Ausführungsform um ein Polyamid der Formel YX handelt, wobei die Monomer-Einheiten Y und X von den folgenden Molekülen abgeleitet sind, die im Polyamid (A) amidisch gebunden vorliegen:

(Y): Acyclisches aliphatisches Diamin mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen;

(X): Acyclische aliphatische Dicarbonsäure mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen.

[0039] Bevorzugt ist das aliphatische Polyamid (A) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Polyamiden (PA): 610, 612, 614, 616, 618, 910, 912, 914, 916, 918, 1010, 1012, 1014, 1016, 1018 oder um Copolyamide aus zwei oder mehreren dieser Systeme.

[0040] Besonders bevorzugt handelt es sich beim Polyamid (A) um Polyamid (PA) 610, 612, 616, 1010, 1012, 1016 oder um Copolyamide aus zwei oder mehreren dieser Systeme.

[0041] Insbesondere bevorzugt ist das Polyamid (A) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Polyamiden (PA) 610, 612, 616 und 1010.

[0042] Hinsichtlich der Verarbeitbarkeit und des Eigenschaftsprofils erweist es sich als Vorteil, wenn das aliphatische Polyamid (A) eine Lösungsviskosität (bestimmt anhand einer Lösung von 0.5 g Polymer gelöst in 100 ml m-Kresol bei 20 °C gemäss ISO 307:2007) im Bereich von $\eta_{rel} = 1.5$ bis 4.0, bevorzugt im Bereich von $\eta_{rel} = 1.7$ bis 3.5, insbesondere im Bereich von 1.75 bis 3.00, aufweist.

[0043] Weiterhin ist es von Vorteil, wenn das Polyamid (A) ein teilkristallines Polyamid mit einer Schmelzenthalpie von mehr als 25 J/g ist.

[0044] Zusätzlich zu den Monomeren V, Y, X, Z und dem Wasser können in Stufe (a) weitere Komponenten in eine erste Oligomerisierungszone dosiert werden. Diese weiteren Komponenten sind vorzugsweise ausgewählt unter Katalysatoren (K), monofunktionellen Kettenreglern (S), Prozesshilfsstoffe (U) und Mischungen davon.

[0045] Die aliphatischen Polyamide (A) können wenigstens eine monofunktionelle Carbonsäure (S1) oder monofunktionelles Amin (S2) als Regler (S) einpolymerisiert enthalten. Die monofunktionellen Regler (S) dienen dabei der Endverkappung der erfindungsgemäss hergestellten Polyamide. Geeignet sind grundsätzlich alle Monocarbonsäuren (S1), die befähigt sind, unter den Reaktionsbedingungen der Polyamidkondensation mit zumindest einem Teil der zur Verfügung stehenden Aminogruppen zu reagieren. Geeignete Monocarbonsäuren (S1) sind aliphatische Monocarbonsäuren, alicyclische Monocarbonsäuren und aromatische Monocarbonsäuren. Dazu zählen Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, n-, iso- oder tert.-Buttersäure, Valeriansäure, Trimethylessigsäure, Caprinsäure, Önanthsäure, Caprylsäure, Pelargonsäure, Caprinsäure, Undecansäure, Laurinsäure, Tridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Pivalinsäure, Cyclohexancarbonsäure, Benzoesäure, Methylbenzoesäuren, α -Naphthalincarbonsäure, β -Naphthalincarbonsäure, Phenylessigsäure, Ölsäure, Ricinolsäure, Linolsäure, Linolensäure, Erucasäure, Acrylsäure, Methacrylsäure und Mischungen davon.

[0046] Besonders bevorzugt ist die Monocarbonsäure (S1) ausgewählt unter Essigsäure, Propionsäure, Benzoesäure, Stearinsäure und Mischungen davon. In einer speziellen Ausführung enthalten die aliphatischen Polyamide (A) als Monocarbonsäure (S1) ausschließlich Benzoesäure einpolymerisiert.

[0047] Die aliphatischen Polyamide (A) können wenigstens ein Monoamin (S2) einpolymerisiert enthalten. Die Monoamine (S2) dienen dabei der Endverkappung der erfindungsgemäss hergestellten Polyamide. Geeignet sind grundsätzlich alle Monoamine, die befähigt sind, unter den Reaktionsbedingungen der Polyamidkondensation mit zumindest einem Teil der zur Verfügung stehenden Carbonsäuregruppen zu reagieren. Bevorzugte Monoamine (S2) sind aliphatische Monoamine. Dazu zählen Methylamin, Ethylamin, Propylamin, Butylamin, Hexylamin, Heptylamin, Octylamin, Decylamin, Stearylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Dipropylamin, Dibutylamin, Cyclohexylamin, Dicyclohexylamin und Mischungen davon.

[0048] Die in Stufe (a) bereitgestellte und direkt in die erste Oligomerisierungszone eingespeiste Wassermenge beträgt, bezogen auf die Summe aller Edukte für Polyamid (A), maximal 20 Gew.-%, bevorzugt weniger als 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 12 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 4 bis 10 Gew.-%.

[0049] In einer speziellen Ausführungsform wird zur Vereinfachung der Beschickung der ersten Oligomerisierungszone (Stufe a) dem Wasser (W) Prozesshilfsstoffe (U), Regler (S) und/oder Polykondensationskatalysatoren (K) zugesetzt, falls sie in Wasser löslich oder dispergierbar sind.

[0050] Bevorzugte Prozesshilfsstoffe (U) sind anorganische und organische Stabilisatoren sowie Entschäumer.

[0051] Zur erfindungsgemässen Herstellung der aliphatischen Polyamide (A) kann wenigstens ein Katalysator (K) eingesetzt werden. Geeignete Katalysatoren sind vorzugsweise ausgewählt unter anorganischen und/oder organischen Phosphor-, Zinn- oder Bleiverbindungen und deren Mischungen.

[0052] Als Katalysatoren geeignete Zinnverbindungen sind z. B. Zinn(II)-oxid, Zinn(II)-hydroxid, Zinn(II)-Salze ein- oder mehrwertiger Carbonsäuren, z. B. Zinn(II)-dibenzoat, Zinn(II)-di(2-ethylhexanoat), Zinn(II)-oxalat, Dibutylzinnoxid, Butylzinnsäure ($C_4H_9-SnOOH$), Dibutyl-Zinndilaurat, etc. Geeignete Bleiverbindungen sind z. B. Blei(II)-oxid, Blei(II)-hydroxid, Blei(II)-acetat, basisches Blei(II)-acetat, Blei(II)-carbonat etc.

[0053] Bevorzugte Katalysatoren (K) sind Phosphorverbindungen wie Phosphorsäure, phosphorige Säure, hypophosphorige Säure, Phenylphosphonsäure, Phenylphosphinsäure und/oder deren Salze mit ein- bis drei-wertigen Kationen, wie z. B. Na, K, Mg, Ca, Zn oder Al, und/oder deren Ester, wie z. B. Triphenylphosphat, Triphenylphosphit oder Tris-(nonylphenyl)-phosphit. Besonders bevorzugt als Katalysator sind die hypophosphorige Säure und deren Salze, wie beispielsweise Natriumhypophosphit.

[0054] Bevorzugt werden die Katalysatoren (K) in einer Menge von 0.005 bis 1.0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aller in der Stufe (a) eingesetzten Edukte, verwendet.

[0055] Besonders bevorzugt werden hypophosphorige Säure und/oder ein Salz der hypophosphorigen Säure in einer Menge von 50 bis 1000 ppm, besonders bevorzugt von 100 bis 500 ppm, bezogen die Gesamtmenge der zur Polyamidbildung geeigneten Komponenten (= Summe der Komponenten (V), (X), (Y), (Z) und (S)), eingesetzt.

[0056] Zur Regelung der Molmasse kann wenigstens ein Kettenregler eingesetzt werden. Geeignete Kettenregler sind zum einen die zuvor genannten Monocarbonsäuren (S1) und Monoamine (S2) und zum anderen bifunktionelle Diamine und Disäuren, also auch eine der Diaminkomponenten (V) oder (Y) oder die Dicarbonsäurekomponente (X), wenn diese in einen stöchiometrischen Überschuss eingesetzt werden. Ein derartiger geeigneter Kettenregler ist somit beispielsweise HMDA als Komponente (Y) oder 1,10-Decandisäure als Komponente (X). Die bevorzugte Einsatzmenge dieser Kettenregler liegt in einem Bereich von 5 bis 500 mmol pro kg Polyamid (A), vorzugsweise 10 bis 200 mmol pro kg Polyamid (A). Bei dem erfindungsgemässen Verfahren zur Herstellung der Polyamide (A) liegt das mol-Verhältnis der gesamthaft eingesetzten Diamine zu den gesamthaft eingesetzten Dicarbonsäuren bevorzugt im Bereich von 1.05 bis 0.95, besonders bevorzugt im Bereich von 1.02 bis 0.98 und insbesondere bevorzugt werden die Diamine und Dicarbonsäuren äquimolar eingesetzt. In einer bevorzugten Ausführung werden ausschliesslich die bifunktionellen Diamine (V) oder (Y) bzw. Dicarbonsäuren (X) zur Regelung eingesetzt. D.h. das Polyamid (A) ist bevorzugtermassen frei an monofunktionellem Regler (S).

KONTINUIERLICHES VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DER POLYAMIDE (A) UND DER POLYAMID-FORMMASSEN (FM)

Stufe (a)

[0057] Erfindungsgemäss werden die polyamidbildenden Monomere, also die Diamine (V) und (Y), die Dicarbonsäuren (X) sowie die Aminocarbonsäuren (Z) und soweit erforderlich auch die monofunktionellen Regler (S) entweder in separaten Vorratsbehältern oder kontinuierlich arbeitenden Aufschmelzaggregaten aufgeschmolzen, wobei die Aufschmelzung und die Lagerung bevorzugt unter Inertgas erfolgt. Mittels Dosierpumpen werden die oben genannten Komponenten kontinuierlich in der erforderlichen Menge zu einer ersten Oligomerisierungszone gefördert und dort über separate Eintrittsöffnungen eingespeist. Auf der Strecke vom Vorratsbehälter oder vom Aufschmelzaggregat bis zum Eintritt in die erste Oligomerisierungszone erfolgt eine Erwärmung der Komponenten von der Lager- bzw. Aufschmelztemperatur T_L ($T_L > T_m$; T_m = Schmelztemperatur der betrachteten Komponente) auf die Temperatur T_0 . Auch das auf eine Temperatur T_0 erwärmte

Wasser (W) wird separat in die erste Oligomerisierungszone eingespeist. Dabei ist $T_0 > T_m(X, Y, V, Z)$, wobei $T_m(X, Y, V, Z)$ den jeweiligen Schmelzpunkt der Komponenten X, Y, V oder Z bezeichnet, d.h. der Schmelzpunkt von (X) ist $T_m(X)$;

[0058] Die optional verwendeten Komponenten (K) und (U) können entweder in der Schmelze oder als wässrige Lösung bzw. Dispersion in die erste Oligomerisierungszone dosiert werden. Dazu können diese Komponenten im Wasser (W) gelöst oder dispergiert werden. Auch die Komponenten (K) und (U), unabhängig davon ob sie als Schmelze oder wässrige Lösung/Dispersion vorliegen, werden vor der Einspeisung in die erste Oligomerisierungszone auf die Temperatur T_0 erwärmt. Die Temperatur T_0 liegt bevorzugt in einem Bereich von etwa 130 bis 200 °C, besonders bevorzugt von 140 bis 190 °C.

Stufe (b)

[0059] In der ersten Oligomerisierungszone werden die zugeführten Komponenten vermischt und bei einer Temperatur T_1 und einem Druck P_1 die Bildung von Polyamidoligomeren (Vorkondensation) eingeleitet. Der Druck P_1 liegt dabei deutlich über dem bei der Temperatur T_1 sich einstellenden Wasserdampf-Partialdrucks, womit eine einphasige Reaktionsführung sichergestellt wird. Somit findet kein Stoffaustausch mit der Umgebung statt, insbesondere werden keine flüchtigen Bestandteile, insbesondere Wasser, der Reaktionsmischung verdampft und über die Gasphase an die Umgebung abgegeben. Damit ist die Masse pro Zeiteinheit der Reaktionsmischung, die die erste Oligomerisierungszone über das Austragsventil verlässt, gleich der Masse der in Stufe (a) eingespeisten Edukte für das Polyamid (A).

[0060] Die in Stufe (a) eingespeiste Zusammensetzung wird beim Durchlaufen der ersten Oligomerisierungszone rasch von einer Temperatur T_0 beim Eintritt auf eine Temperatur T_1 erwärmt. Diese Temperatur wird dann beibehalten bis zum Austritt aus dieser Zone. Mittels Pumpe wird ein Druck P_1 eingestellt, der über dem Partialdruck des Wasserdampfes bei T_1 liegt. Dadurch wird sichergestellt, dass keine Gasphase in der Mischung vorliegt, d.h. also weder Wasser noch Monomere oder Additive sich in der Gasphase befinden.

[0061] Die Temperatur T_1 in der ersten Oligomerisierungszone liegt bevorzugt in einem Bereich von etwa 190 bis 250 °C, besonders bevorzugt von 210 bis 230 °C.

[0062] Der Druck P_1 in der ersten Oligomerisierungszone liegt bevorzugt in einem Bereich von 20 bis 50 bar, besonders bevorzugt in einem Bereich von 25 bis 40 bar.

Stufe (c)

[0063] Die Reaktionsmischung aus der ersten Oligomerisierungszone wird in eine zweite Oligomerisierungszone überführt und dort die Oligomerisierung bei einer Temperatur T_2 und einem Druck P_2 weitergeführt bis ein Gleichgewichtszustand, gekennzeichnet durch eine konstante mittlere Lösungsviskosität, erreicht ist, wobei ein Teil des Wassers über die Dampfphase abgeschieden wird und wobei $T_2 \geq T_1$ und $P_2 < P_1$ ist. In dieser Stufe wird die Reaktionsmischung von der ersten in die zweite Oligomerisierungszone überführt und die Polykondensation unter einer Temperatur T_2 und einem Druck P_2 vorangetrieben, bis der Umsatz, bezogen auf die Polykondensation der Diamine und Dicarbonsäuren, bevorzugt einen Wert von 70 bis 90 % erreicht hat. Dabei wird Wasser über die Dampfphase abgeschieden, während die Polyamidoligomere weiterhin im flüssigen Zustand vorliegen. Die zweite Oligomerisierungszone kann zur Entfernung von Wasser von einem erhitzten Gas durchströmt werden.

[0064] Die Temperatur T_2 in der zweiten Oligomerisierungszone liegt bevorzugt in einem Bereich von etwa 240 bis 300 °C, besonders bevorzugt von 245 bis 290 °C.

[0065] Der Druck P_2 in der zweiten Oligomerisierungszone liegt bevorzugt in einem Bereich von 4 bis 15 bar, besonders bevorzugt in einem Bereich von 6 bis 12 bar.

[0066] Bevorzugt weisen die Polyamidoligomere nach Durchlaufen der zweiten Oligomerisierungszone eine zahlenmittlere Molmasse M_n im Bereich von 1000 bis 8000 g/mol, besonders bevorzugt im Bereich von 1200 bis 4000 g/mol auf.

Stufe (d)

[0067] In dieser Stufe werden die Polyamidoligomere der Stufe (c) in eine Nachkondensationszone überführt und bei einer Temperatur T_3 und einem Druck P_3 unter Freisetzung von Wasser weiterkondensiert. Da die Gasphase in dieser Stufe nicht abgetrennt wird, bildet sich eine flüssig-gasförmige Reaktionsmischung aus. Dabei ist $T_3 \geq T_2$ und $P_3 < P_2$. Bevorzugt ist Druck P_3 kleiner gleich 4 bar, besonders bevorzugt kleiner 3 bar und insbesondere gleich dem atmosphärischen Druck. Die Temperatur T_3 liegt bevorzugt in einem Bereich von 260 bis 320 °C, besonders bevorzugt im Bereich von 270 bis 310 °C.

Stufe (e)

[0068] In dieser Stufe wird die Reaktionsmischung (Produktstrom) aus Stufe (d) einer Austragszone zugeführt, und zunächst die flüssigen von den gasförmigen Mischungsbestandteilen getrennt. Das in Stufe (d) freigesetzte Wasser wird hier vom flüssigen Polyamid (A) separiert und danach kondensiert. Das flüssige, also in der Schmelze befindliche Polyamid (A) wird kompaktiert, als Strang ausgetragen und nach Kühlung granuliert. Innerhalb der Austragszone können gegebenenfalls Füllstoffe sowie Additive in das Polyamid (A) eingearbeitet werden. Am Ende der Austragszone liegt entweder das Polyamid (A) oder die gegebenenfalls mit weiteren Zusatzstoffen (B) und (C) versehene Polyamid-Formmasse (FM) in

granulierbarer Form vor. Polyamid (A) oder Formmasse (FM) werden ausgetragen und nach Kühlung einer Granulierung zugeführt. Optional kann zusätzlich eine Entgasung oder eine Zone mit vermindertem Druck in das Austragsaggregat integriert werden, wodurch das Polyamid (A) einer weiteren Nachkondensation unterzogen werden kann. Die Austragszone arbeitet bevorzugt in einem Temperaturbereich (T4) von 240 bis 300°C, besonders bevorzugt in einem Bereich von 250 bis 290 °C.

[0069] Während des gesamten Herstellprozesses verbleiben die Polyamidoligomere oder die Polyamide in der flüssigen Phase und es wird zu keinem Zeitpunkt eine feste Phase erhalten. Erst beim Austrag in Stufe (e) werden die hochmolekularen aliphatischen Polyamide (A) oder die Polyamid-Formmasse (FM) verfestigt.

[0070] Zur Durchführung der Oligomerisierung in Stufe (b) und (c) können die erste und zweite Oligomerisierungszonen je aus einem Reaktor bestehen oder können mehrere gleiche oder verschiedene Reaktoren umfassen. Im einfachsten Fall wird als Oligomerisierungszone je ein einzelner Reaktor eingesetzt. Werden mehrere Reaktoren eingesetzt, so können diese jeweils gleiche oder verschiedene Temperaturen und/oder Drücke aufweisen. Werden mehrere Reaktoren eingesetzt, so können diese jeweils gleiche oder verschiedene Vermischungscharakteristiken aufweisen. Die einzelnen Reaktoren sind bevorzugtermassen durch Einbauten ein- oder mehrfach unterteilt.

[0071] Geeignete Reaktionsapparaturen für die Oligomerisierung sind dem Fachmann bekannt. Dazu zählen die allgemein üblichen Reaktoren für Flüssig- und Gas-flüssig-Reaktionen, wie z. B. Rohrreaktoren, Rührkessel, etc., die gegebenenfalls durch Einbauten unterteilt sein können. Die Reaktoren können bevorzugt Schüttungen oder Packungen enthalten. Dazu zählen z. B. Statikmischer, Füllkörper, wie Raschig Pall-Ringe oder Packungen, wie Sulzer-Packungen, Raschig Ralu-Pack oder Füllungen aus Monofilamentgeweben. Somit lässt sich die Verweilzeitcharakteristik modifizieren, z. B. um eine engere Verweilzeitverteilung zu erzielen.

[0072] Vorzugsweise wird für die Oligomerisierung in Stufe (b) und (c) wenigstens je ein Rohrreaktor eingesetzt. Eine bevorzugte Ausgestaltung eines Rohrreaktors ist der Rohrbündelreaktor. In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die zur Umsetzung in Stufen (b) und (c) eingesetzte Oligomerisierungszonen somit wenigstens je einen Rohrreaktor oder besteht aus wenigstens einem Rohrreaktor. Dabei enthält dieser wenigstens einen Rohrreaktor bevorzugt innenliegende Heiz- und Mischelemente. Die für die erste Oligomerisierungszone eingesetzten Rohrreaktoren sind in einer bevorzugten Ausführung mit Mischelementen ausgerüstet.

[0073] Die zur Umsetzung in Stufe (b) eingesetzten Rohrreaktoren können in einer geeigneten Ausgestaltung weitgehend isotherm betrieben werden. Dazu können in geeigneter Weise Wärmeübertragungsflächen außerhalb oder im Inneren der Reaktoren angeordnet sein. Bevorzugt sind die gesamten Wände des Rohrreaktors als Wärmeübertragungsflächen ausgebildet, mindestens aber der Bereich an dem die Komponenten in die Oligomerisierungszone eingespeist werden, so dass beispielsweise die Temperatur der Edukte von T0 am Eintrittsort der ersten Oligomerisierungszone auf T1 im oberen Teil der Oligomerisierungszone erhöht werden kann.

[0074] Bevorzugt liegt die Verweilzeit der Reaktionsmischung in der Oligomerisierungszone in Stufe (b) und (c) in einem Bereich von 5 bis 60 Minuten, besonders bevorzugt von 10 bis 30 Minuten. Die Verweilzeit in der Nachkondensationszone in Stufe (d) liegt im Bereich von 3 bis 30 Minuten, bevorzugt im Bereich von 5 bis 20 Minuten.

[0075] Vorzugsweise wird die Verfahrensstufe (e) mittels Extrudern, Knetern, Stragentgasern oder einer Kombination aus wenigstens zwei dieser Vorrichtungen durchgeführt. Besonders bevorzugt wird Stufe (e) mit einem Doppelwellenextruder durchgeführt. In einer bevorzugten Ausführungsform wird zu Beginn der Austragszone die Gasphase aus der Reaktionsmischung von Stufe (d) abgetrennt und in einem separaten Behälter kondensiert. So kann praktisch das gesamte Wasser, das während der Entspannung in der Nachkondensationszone (Stufe d) freigesetzt wurde, bereits kurz nach Eintritt der Reaktionsmischung in den Extruder, abgetrennt werden. Je nach geforderter Ziel-Viskosität ist somit keine weitere Entgasung der Polyamidschmelze auf der restlichen Förderstrecke im Extruder mehr erforderlich. Soll aber eine sehr hohe Viskosität erzielt werden, kann der Extruder ein oder mehrere Entgasungszonen aufweisen.

[0076] Bekannte Entgasungsextruder sind üblicherweise so aufgebaut, dass der zu entgasende Materialstrom in der Regel auf der Antriebsseite in einer Einspeisezone der/den Extruderschnecke(n) zugeführt wird und das Extrudat entgast und zur Schneckenspitze hin gefördert wird. Dabei erfolgt nach Durchlaufen einer oder mehrerer Zonen erhöhten Drucks im Extruder üblicherweise stromabwärts eine Druckentlastung des Materials, bei welcher eine Entgasung erfolgt. Die Entgasung kann dabei bei einem gegenüber der Einspeisezone verringertem Überdruck, bei Atmosphärendruck oder unter Zuhilfenahme von Vakuum erfolgen. Werden in dieser Stufe optional Füll- und Verstärkungsstoffe und/oder Additive dem Polyamid (A) zugemischt, so ist der Extruder mit weiteren Dosierstellen für diese Komponenten ausgerüstet. Die Zugabe der Komponenten (B) und (C) erfolgt nach Abtrennung der Gasphase in der Austragszone.

[0077] Die offenbarten und nach dem erfindungsgemässen Verfahren erhaltenen aliphatischen Polyamide (A) weisen vorzugsweise eine zahlenmittlere Molmasse M_n in einem Bereich von 10'000 bis 30'000 g/mol und ein gewichtsmittlere Molmasse M_w in einem Bereich von 18'000 bis 60'000 g/mol auf. Weiterhin weisen die nach dem erfindungsgemässen Verfahren erhaltenen aliphatischen Polyamide (A) vorzugsweise eine Polydispersität $PD (= M_w/M_n)$ von höchstens 3, besonders bevorzugt von höchstens 2.5, insbesondere von im Bereich von 1.8 bis 2.5 auf.

[0078] Die nach dem erfindungsgemässen Verfahren erhältlichen aliphatischen Polyamide (A) bzw. Formmassen (FM) verfügen über vorteilhafte Eigenschaften. Insbesondere weisen sie eine sehr geringe Anzahl Einschlüsse auf, haben eine

gute Foliennote und eine geringe Eigenfarbe. Zudem zeichnen sich die erfindungsgemässen Polyamide und Formmassen durch eine hohe Konstanz der Eigenschaften, wie z.B. der Lösungsviskosität oder der Endgruppen auf. Die erfindungsgemässen Polyamide weisen einen niedrigen Triaminghalt von bevorzugt höchstens 0.2% auf.

Polyamid-Formmasse FM

[0079] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Polyamid-Formmasse (FM), die ein aliphatisches Polyamid (A) hergestellt nach dem beschriebenen erfindungsgemässen Verfahren enthält.

[0080] Bevorzugt ist eine Polyamid-Formmasse (FM), enthaltend folgende Komponenten oder bestehend aus folgenden Komponenten:

- (A) 25 bis 100 Gew.-% aliphatisches Polyamid, wie zuvor definiert,
- (B) 0 bis 70 Gew.-% wenigstens eines Füllstoffs,
- (C) 0.01 bis 30 Gew.-% wenigstens eines Additivs, verschieden von (A) oder (B),

wobei die Komponenten (A) bis (C) zusammen 100 Gew.-% ergeben.

[0081] Die Polyamid-Formmassen (FM) gemäss der vorliegenden Erfindung enthalten die Komponenten (A) bis (C) oder bestehen bevorzugt ausschliesslich aus den Komponenten (A) bis (C), wobei die Massgabe gilt, dass sich die Komponenten (A) bis (C) in Summe auf 100 Gew.-% ergänzen. Die festgelegten Bereiche der Mengenangaben für die einzelnen Komponenten (A) bis (C) sind so zu verstehen, dass innerhalb der vorgegebenen Bereiche eine willkürliche Menge für jede der Einzelkomponenten ausgewählt werden kann, sofern die strikte Massgabe erfüllt wird, dass die Summe aller Komponenten (A) bis (C) 100 Gew.-% ergibt.

Komponente (B)

[0082] Komponente (B) ist ein Füllstoff, der in 0 bis 70 Gew.-% in der Polyamid-Formmasse (FM) enthalten ist. Die Füllstoffe können sowohl faserförmig wie teilchenförmig, einzeln oder im Gemisch, vorliegen. Die Komponente (B) kann also faserförmige Füllstoffe (Verstärkungsmittel) oder partikuläre Füllstoffe oder auch ein Gemisch von Verstärkungsmitteln und partikulären Füllstoffen enthalten.

[0083] Gemäss einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist Komponente (B) mit 10 bis 60 Gew.-%, weiter bevorzugt mit 20 bis 55 Gew.-% und besonders bevorzugt mit 25 bis 50 Gew.-% in der Polyamid-Formmasse (FM) enthalten, wobei sich diese Mengenangaben auf die Summe der Komponenten (A) bis (C) bzw. das Gesamtgewicht der Polyamid-Formmasse (FM) beziehen.

[0084] Insbesondere wird bevorzugt, wenn Komponente (B) ausschliesslich aus Verstärkungsmitteln, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Glasfasern, Kohlenstofffasern, Borfasern, Aramidfasern, Basaltfasern und Mischungen davon, besteht. Gemäss einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemässen Polyamid-Formmasse wird die Komponente (B) vollständig aus Glasfasern gebildet.

[0085] Die verwendeten Glasfasern besitzen eine Querschnittsfläche, die entweder kreisförmig (oder synonym rund) oder nicht-kreisförmig (oder synonym flach) ist, wobei im letzteren Fall das Abmessungsverhältnis von der Haupt-Querschnittsachse zur Neben-Querschnittsachse mindestens 2, bevorzugt im Bereich von 2.5 bis 4.5 beträgt.

[0086] Die Verstärkung mit Glasfasern kann mit Kurzfasern (z.B. Schnittglas mit einer Länge von 2 bis 50 mm) oder Endlosfasern (Langglas oder Rovings) erfolgen. In einer bevorzugten Ausführungsform sind die erfindungsgemäss eingesetzten Glasfasern Kurzglasfasern mit einem Durchmesser im Bereich von 6 bis 20 und bevorzugt von 9 bis 12 μm . Die Glasfasern liegen in Form von Schnittglas mit einer Länge von 2 bis 50 mm vor. Insbesondere werden erfindungsgemäss E-und/oder S-Glasfasern verwendet. Es können aber auch alle anderen Glasfasersorten, wie z. B. A-, C-, D-, M-, R-Glasfasern oder beliebige Mischungen davon oder Mischungen mit E- und/oder S-Glasfasern eingesetzt werden. Es werden die für Polyamid üblichen Schlichten, wie z. B. diverse Aminosilanschichten, verwendet, wobei hochtemperaturstabile Schichten bevorzugt werden.

[0087] Bei den flachen Glasfasern, also Glasfasern mit nicht-kreisförmiger Querschnittsfläche, werden solche mit einem Abmessungsverhältnis von der Hauptquerschnittsachse zur senkrecht darauf stehender Nebenquerschnittsachse von mehr als 2, bevorzugt von 2.5 bis 4.5, insbesondere von 3 bis 4 bevorzugt eingesetzt. Diese sogenannten flachen Glasfasern weisen eine ovale, elliptische, mit Einschnürung(en) versehene elliptische (sogenannte Kokon- oder cocoon-Faser), polygonale, rechteckige oder nahezu rechteckige Querschnittsfläche auf. Ein weiteres kennzeichnendes Merkmal der eingesetzten flachen Glasfasern besteht darin, dass die Länge der Hauptquerschnittsachse bevorzugt im Bereich von 6 bis 40 μm , insbesondere im Bereich von 15 bis 30 μm und die Länge der Nebenquerschnittsachse im Bereich von 3 bis 20 μm , insbesondere im Bereich von 4 bis 10 μm liegt.

[0088] Zur Verstärkung der erfindungsgemässen Formmassen können auch Mischungen von Glasfasern mit kreisförmigem und nicht-kreisförmigem Querschnitt verwendet werden, wobei der Anteil an flachen Glasfasern bevorzugtermaßen

überwiegt, d.h. mehr als 50 Gew.-% der Gesamtmasse der Fasern ausmacht. Die Glasfasern können mit einer für Thermoplaste, insbesondere für Polyamid geeigneten Schlichte, enthaltend einen Haftvermittler auf Basis einer Amino- oder Epoxysilanverbindung, versehen sein.

[0089] Die flachen Glasfasern der Komponente (B) sind dabei z.B. bevorzugt als E-Glasfasern gemäß ASTM D578-00 mit nicht-kreisförmigem Querschnitt ausgewählt, vorzugsweise aus 52 bis 62 % Siliciumdioxid, 12 bis 16 % Aluminiumoxid, 16 bis 25 % Calciumoxid, 0 bis 10 % Borax, 0 bis 5 % Magnesiumoxid, 0 bis 2 % Alkalioxide, 0 bis 1.5 % Titandioxid und 0 bis 0.3 % Eisenoxid. Die Glasfasern der Komponente (B) weisen bevorzugt als flache E-Glasfasern eine Dichte von 2.54 bis 2.62 g/cm³, einen Zug-E-Modul von 70 bis 75 GPa, eine Zugfestigkeit von 3000 bis 3500 MPa und eine Reissdehnung von 4.5 bis 4.8 % auf, wobei die mechanischen Eigenschaften an Einzelfasern mit einem Durchmesser von 10 µm und eine Länge von 12.7 mm bei 23°C und einer relativen Luftfeuchte von 50 % bestimmt wurden.

[0090] Die Komponente (B) kann des weiteren partikuläre Füllstoffe, gegebenenfalls in oberflächenbehandelter Form enthalten, ausgewählt aus der folgenden Gruppe: Kaolin, calciniertes Kaolin, Talkum, Talk, Glimmer, Silikat, Quarz, Titandioxid, Wollastonit, amorphe Kieselsäuren, Magnesiumcarbonat, Magnesiumhydroxid, Kreide, Kalk, Feldspat, Bariumsulfat, Voll- oder Hohl-Glaskugeln oder gemahlenes Glas, insbesondere gemahlene Glasfasern sowie Mischungen der Elemente aus dieser Gruppe. Besonders bevorzugt als Füllstoff werden Mikrogaskugeln mit einem mittleren Durchmesser im Bereich von 5 bis 100 µm, da diese dem Formteil tendenziell isotrope Eigenschaften verleihen und damit die Herstellung von Formteilen mit niedrigen Verzug erlauben.

[0091] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform vorliegender Erfindung besteht Komponente (B) ausschliesslich aus einem Glasfüller ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Glasfasern, gemahlenen Glasfasern, Glaspartikeln, Glas-Flakes, Glas-Kugeln, Glas-Hohlkugeln oder aus Kombinationen aus den vorgenannten. Werden als Komponente (B) Glaskugeln oder Glaspartikel ausgewählt, beträgt deren mittlerer Durchmesser 0.3 bis 100 µm, bevorzugt 0.7 bis 30 µm, besonders bevorzugt 1 bis 10 µm.

[0092] Eine andere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sieht vor, dass die Glassorte von Komponente (B) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus E-Glas, ECR-Glas, S-Glas, A-Glas, AR-Glas und R-Glas, insbesondere E- und S-Glas, sowie Mischungen aus diesen Glassorten.

[0093] Bei Komponente (B) handelt es sich gemäß einer bevorzugten Ausführungsform um eine hochfeste Glasfaser oder sogenannte S-Glasfaser. Diese beruht vorzugsweise auf dem ternären System Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Magnesiumoxid oder auf dem quaternären System Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Magnesiumoxid-Calciumoxid, wobei eine Zusammensetzung von 58 bis 70 Gew.-% Siliciumdioxid (SiO₂), 15 bis 30 Gew.-% Aluminiumoxid (Al₂O₃), 5 bis 15 Gew.-% Magnesiumoxid (MgO), 0 bis 10 Gew.-% Calciumoxid (CaO) und 0 bis 2 Gew.-% weitere Oxide, wie z.B. Zirkoniumdioxid (ZrO₂), Boroxid (B₂O₃), Titandioxid (TiO₂), Eisenoxid (Fe₂O₃), Natriumoxid, Kaliumoxid oder Lithiumoxid (Li₂O) bevorzugt wird.

[0094] Insbesondere bevorzugt ist es, wenn die hochfeste Glasfaser die nachfolgende Zusammensetzung aufweist: 62 bis 66 Gew.-% Siliciumdioxid (SiO₂), 22 bis 27 Gew.-% Aluminiumoxid (Al₂O₃), 8 bis 12 Gew.-% Magnesiumoxid (MgO), 0 bis 5 Gew.-% Calciumoxid (CaO), 0 bis 1 Gew.-% weitere Oxide, wie z.B. Zirkoniumdioxid (ZrO₂), Boroxid (B₂O₃), Titandioxid (TiO₂), Eisenoxid (Fe₂O₃), Natriumoxid, Kaliumoxid und Lithiumoxid (Li₂O).

[0095] Die hochfesten Glasfasern (S-Glasfasern) weisen bevorzugtermaßen eine Zugfestigkeit von wenigstens 3700 MPa, vorzugsweise von wenigstens 3800 oder 4000 MPa, und/oder eine Reissdehnung von wenigstens 4.8 %, vorzugsweise von wenigstens 4.9 oder 5.0 % und/oder einen Zug-E-Modul von mehr als 75 GPa, vorzugsweise von mehr als 78 oder 80 GPa auf, wobei diese Glaseigenschaften an Einzelfasern (pristine single filaments) mit einem Durchmesser von 10 µm und eine Länge von 12.7 mm bei einer Temperatur von 23°C und einer relativen Luftfeuchte von 50 % zu bestimmen sind.

Komponente (C)

[0096] Die erfindungsgemäße Polyamid-Formmasse (FM) enthält 0.01 bis 30 Gew.-% mindestens eines Additivs als Komponente (C), welche verschieden von Komponente (A) und (B) ist.

[0097] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Polyamid-Formmasse (FM) bevorzugt 0.02 bis 20 Gew.-% mindestens eines Additives als Komponente (C).

[0098] Nach einer bevorzugten Ausführungsform ist Komponente (C) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Schmiermitteln, Wärmestabilisatoren, Verarbeitungsstabilisatoren, Verarbeitungshilfsmittel, Viskositätsmodifikator, Oxidationsverzögerern, Mitteln gegen Wärmezersetzung und Zersetzung durch ultraviolettes Licht, UV-Blocker, Gleit- und Entformungsmitteln, Färbemitteln, insbesondere Farbstoffen, anorganischen Pigmenten, organischen Pigmenten, Weichmacher, Flammenschutzmittel, Schlagzähmodifikatoren und Mischungen davon.

[0099] Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die Polyamid-Formmasse (FM) als Komponente (C) mindestens ein Schmiermittel, wobei dieses bevorzugt in einem Anteil von 0 bis 2 Gew.-%, insbesondere bevorzugt von 0.01 bis 2.0 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0.01 bis 1.5 Gew.-% und am bevorzugtesten von 0.02 bis 1.0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (A) bis (C), enthalten ist. Hierbei bevorzugt sind Al-, Alkali-, Erdalkalisalze, Ester oder Amide von Fettsäuren mit 10 bis 44 C-Atomen und vorzugsweise mit 14 bis 44 C-Atomen, wobei die Metallionen Na, Mg, Ca und Al bevorzugt und Ca oder Mg besonders bevorzugt sind. Besonders bevorzugte Metallsalze sind Ca-Stearat und Ca-Montanat sowie Al-Stearat. Die Fettsäuren können 1- oder 2-wertig sein. Als Beispiele seien

Pelargonsäure, Palmitinsäure, Laurinsäure, Margarinsäure, Dodecandisäure, Behensäure und die besonders bevorzugten Stearinsäure, Caprinsäure sowie Montansäure (Mischung von Fettsäuren mit 30 bis 40 C-Atomen), genannt.

[0100] Weiterhin sind aliphatischen Alkohole, die 1- bis 4-wertig sein können, als Schmiermittel bevorzugt. Bevorzugt sind diese Alkohole ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus n-Butanol, n-Octanol, Stearylalkohol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Neopentylglykol, Glycerin, Pentaerythrit und Mischungen daraus, wobei Glycerin und Pentaerythrit bevorzugt sind.

[0101] Außerdem sind aliphatische Amine, die 1- bis 3-wertig sein können, bevorzugte Schmiermittel. Bevorzugte Amine sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Stearylamin, Ethylendiamin, Propylendiamin, Hexamethyldiamin, Di(6-Aminohexyl)amin und Mischungen hiervon, wobei Ethylendiamin und Hexamethyldiamin besonders bevorzugt sind.

[0102] Bevorzugte Ester oder Amide von Fettsäuren sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Glycerindistearat, Glycerintristearat, Ethylendiamindistearat, Glycerinmonopalmitat, Glycerintrilaurat, Glycerinmonobehenat, Pentaerythrit-tetrastearat und Mischungen hiervon. Weiterhin können auch Weissöle oder Siliconöle verwendet werden.

[0103] Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die Polyamid-Formmasse (FM) als Komponente (C) mindestens einen Wärmestabilisator, wobei dieses bevorzugt in einem Anteil von 0 bis 3 Gew.-%, insbesondere bevorzugt von 0.01 bis 2.0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (A) bis (C), enthalten ist.

[0104] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform sind die Wärmestabilisatoren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

- Verbindungen des ein- oder zweiwertigen Kupfers, z.B. Salze des ein- oder zweiwertigen Kupfers mit anorganischen oder organischen Säuren oder ein- oder zweiwertigen Phenolen, die Oxide des ein- oder zweiwertigen Kupfers, oder die Komplexverbindungen von Kupfersalzen mit Ammoniak, Aminen, Amiden, Lactamen, Cyaniden oder Phosphinen, bevorzugt Cu(I)- oder Cu(II)-Salze der Halogenwasserstoffsäuren, der Cyanwasserstoffsäuren oder die Kupfersalze der aliphatischen Carbonsäuren. Besonders bevorzugt sind die einwertigen Kupferverbindungen CuCl, CuBr, CuI, CuCN und Cu₂O, sowie die zweiwertigen Kupferverbindungen CuCl₂, CuSO₄, CuO, Kupfer(II)acetat oder Kupfer(II)stearat. Vorteilhafterweise werden die Kupferverbindungen in Kombination mit weiteren Metallhalogeniden, insbesondere Alkalihalogeniden, wie NaI, KI, NaBr, KBr, eingesetzt, wobei das molare Verhältnis von Metallhalogenid zu Kupferhalogenid 0.5 bis 20, bevorzugt 1 bis 10 und besonders bevorzugt 3 bis 7 beträgt.
- Stabilisatoren auf Basis sekundärer aromatischer Amine, wobei diese Stabilisatoren vorzugsweise in einer Menge von 0.1 bis 2.0, bevorzugt von 0.2 bis 1.5 Gew.-% vorliegen,
- Stabilisatoren auf Basis sterisch gehinderter Phenole, wobei diese Stabilisatoren vorzugsweise in einer Menge von 0.1 bis 1.5, bevorzugt von 0.2 bis 1.0 Gew.-% vorliegen, und
- Phosphiten und Phosponiten, sowie
- Mischungen der vorstehend genannten Stabilisatoren.

[0105] Besonders bevorzugte Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Stabilisatoren auf Basis sekundärer aromatischer Amine sind Addukte aus Phenylendiamin mit Aceton (Nugard A), Addukte aus Phenylendiamin mit Linolen, Nugard 445, N,N'-Dinaphthyl-p-phenylendiamin, N-Phenyl-N'-cyclohexyl-p-phenylendiamin oder Mischungen von zwei oder mehreren davon.

[0106] Als sterisch gehinderte Phenole eignen sich prinzipiell alle Verbindungen mit phenolischer Struktur, die am phenolischen Ring mindestens eine sterisch anspruchsvolle Gruppe aufweisen. Bevorzugte Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Stabilisatoren auf Basis sterisch gehinderter Phenole sind N,N'-Hexamethylen-bis-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionamid, Bis-(3,3-bis-(4'-hydroxy-3'-tert-butylphenyl)-butansäure)-glykolester, 2,1'-Thioethylbis-(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat, 4-4'-Butyliden-bis-(3-methyl-6-tert.-butylphenol), Triethylenglykol-3-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)-propionat oder Mischungen von zweien oder mehreren dieser Stabilisatoren.

[0107] Bevorzugte Phosphite und Phosponite sind Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphit, Phenyldialkylphosphit, Tris(nonylphenyl)phosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Distearylpentaerythritoldiphosphit, Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit, Diisodecylpentaerythritoldiphosphit, Bis(2,4-di-tert-butylphenyl)pentaerythritoldiphosphit, Bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)-pentaerythritoldiphosphit, Diisodecylloxypentaerythritoldiphosphit, Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)pentaerythritoldiphosphit, Bis(2,4,6-tris-(tert-butylphenyl))pentaerythritol-diphosphit, Tristearylsorbitoltriphosphit, Tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenylendiphosphonit, 6-Isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12-methyl-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, 6-Fluoro-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12-methyl-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)methylphosphit und Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)ethylphosphit. Insbesondere werden bevorzugt Tris[2-tert-butyl-4-thio(2'-methyl-4'-hydroxy-5'-tert-butyl)-phenyl-5-methyl]phenyl-phosphit und Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit (Irgafos 168).

[0108] Eine bevorzugte Ausführungsform des Wärmestabilisators besteht in der Kombination von organischen Hitzestabilisatoren (insbesondere Irgafos 168 und Irganox 1010), einem Bisphenol A basiertem Epoxid (insbesondere Epikote 1001)

und einer Kupferstabilisierung auf Basis von CuI und KI. Eine kommerziell erhältliche Stabilisatormischung, bestehend aus organischen Stabilisatoren und Epoxiden ist beispielsweise Irgatec NC66 von Ciba Spez. GmbH oder Recylobyk von BYK-Chemie GmbH. Insbesondere bevorzugt ist eine Wärmestabilisierung ausschließlich auf Basis von CuI und KI.

[0109] Als Beispiele für Oxidationsverzögerer und Wärmestabilisatoren seien Phosphite und weitere Amine (z.B. TAD), Hydrochinone, verschiedene substituierte Vertreter dieser Gruppen und deren Mischungen in Konzentrationen bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponenten (A) bis (C) genannt.

[0110] Als UV-Stabilisatoren, die im Allgemeinen in Mengen bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Polyamid-Formmasse (I), verwendet werden, seien verschiedene substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole und Benzophenone genannt.

[0111] Es können anorganische Pigmente, wie Titandioxid, Ultramarinblau, Eisenoxid und Ruß und/oder Grafit, weiterhin organische Pigmente, wie Phthalocyanine, Chinacridone, Perylene sowie Farbstoffe, wie Nigrosin und Anthrachinone als Farbmittel zugesetzt werden.

[0112] Komponente (C) kann des Weiteren auch Schlagzähmodifikatoren umfassen, bevorzugt sind diese ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyolefinen, Polyolefin-Copolymeren, Styrol-Copolymeren, Styrol-Blockcopolymeren, ionischen Ethylen-Copolymeren, wobei diese teilweise durch Metallionen neutralisiert sein können, und Mischungen hiervon. Bevorzugt liegen die Schlagzähmodifikatoren funktionalisiert vor. Bevorzugt enthalten die Polyamid-Formmassen (FM) 0 bis 35 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 20 Gew.-% Schlagzähmodifikatoren.

[0113] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erfolgt die Funktionalisierung der Schlagzähmodifikatoren der Komponente (C) durch Copolymerisation und/oder durch Pfropfen. Dazu wird besonders bevorzugt eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus ungesättigten Carbonsäuren, ungesättigten Carbonsäurederivaten und Mischungen hiervon und/oder ungesättigten Glycidylverbindungen verwendet. Diese ist insbesondere bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus ungesättigten Carbonsäureestern, insbesondere Acrylsäureestern und/oder Methacrylsäureestern, ungesättigten Carbonsäureanhydriden, insbesondere Maleinsäureanhydrid, Glycidylacrylsäure, Glycidylmethacrylsäure, α -Ethylacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Aconitsäure, Tetrahydrophthalsäure, Butenylsuccinsäure und Mischungen hiervon.

[0114] Wenn die Funktionalisierung durch Copolymerisation erfolgt, liegt der Gewichtsanteil jeder einzelnen zur Funktionalisierung eingesetzten Verbindung bevorzugt im Bereich von 3 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt von 4 bis 20 Gew.-% und insbesondere bevorzugt von 4.5 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht von Komponente (C).

[0115] Sofern die Funktionalisierung durch Pfropfung erfolgt, liegt der Gewichtsanteil jeder einzelnen zur Funktionalisierung eingesetzten Verbindung bevorzugt im Bereich von 0.3 bis 2.5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0.4 bis 2.0 Gew.-% und insbesondere bevorzugt von 0.5 bis 1.9 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht von Komponente (C).

[0116] Als Schlagzähmodifikatoren sind bevorzugt ausgewählt Polyolefine oder Polyolefin-Copolymere aus der Gruppe bestehend aus Polyethylen, Polypropylen, Polybutylen, Ethylen- α -Olefin-Copolymeren, Propylen- α -Olefin-Copolymeren, Ethylen-Propylen-Copolymeren, Ethylen-Propylen-Dien-Copolymeren und deren Mischungen, wobei die α -Olefine bevorzugt 3 bis 18 Kohlenstoffatome besitzen. Besonders bevorzugt sind die α -Olefine ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Octen, 1-Decen 1-Dodecen und Mischungen davon. Unter den Ethylen- α -Olefin-Copolymeren sind Ethylen-Propylen-Copolymere, Ethylen-1-Buten-Copolymere oder Ethylen-Propylen-1-Buten-Copolymere bevorzugt.

[0117] Die Styrol-Copolymere sind bevorzugt Styrol-Copolymere mit einem Co-Monomer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Butadien, Isopren, Acrylat und Mischungen davon. Die Styrol-Blockcopolymeren sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Styrol-Butadien-Styrol-Triblockcopolymeren (SBS), Styrol-Isopren-Styrol-Triblockcopolymeren (SIS), Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol-Triblockcopolymer (SEBS), Styrol-Ethylen/Propylen-Styrol-Triblockcopolymer (SEPS) und Mischungen davon.

[0118] Bei den Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol-Triblockcopolymeren handelt es sich um lineare Triblockcopolymere aus einem Ethylen/Butylen-Block und zwei Styrolblöcken. Bei den Styrol-Ethylen/Propylen-Styrol-Triblockcopolymeren handelt es sich um lineare Triblockcopolymere aus einem Ethylen/Propylen-Block und zwei Styrolblöcken.

[0119] Der Styrolanteil in den Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol-Triblockcopolymeren oder Styrol-Ethylen/Propylen-Styrol-Triblockcopolymeren beträgt bevorzugt von 20 bis 45 Gew.-%, besonders bevorzugt von 25 bis 40 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 25 bis 35 Gew.-%.

[0120] Die ionischen Ethylen-Copolymeren bestehen bevorzugt aus den Monomeren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylen, Propylen, Butylen, Acrylsäure, Acrylat, Methacrylsäure, Methacrylat und Mischungen davon, wobei die Säuregruppen teilweise mit Metallionen neutralisiert sind, besonders bevorzugt sind Ethylen-Methacrylsäure-Copolymere oder Ethylen-Methacrylsäure-Acrylat-Copolymere in denen die Säuregruppen teilweise mit Metallionen neutralisiert sind. Bei den zur Neutralisation verwendeten Metallionen handelt es sich bevorzugt um Natrium-, Zink-, Kalium-, Lithium-, Magnesium-Ionen und Mischungen davon, besonders bevorzugt sind Natrium-, Zink- und Magnesium-Ionen.

WEGE ZUR AUSFÜHRUNG DER ERFINDUNG

Messmethoden:

Relative Viskosität (Lösungsviskosität η_{rel})

[0121] Die relative Viskosität wurde gemäss ISO 307 (2007) bei 20 °C bestimmt. Dazu wurden 0.5 g Polymergranulat in 100 ml m-Kresol gelöst; die Berechnung der relativen Viskosität (RV) nach $RV = t/t_0$ erfolgte in Anlehnung an Abschnitt 11 der Norm.

Konstanz der Lösungsviskosität:

[0122] Beim Batch-Verfahren wurden Proben zu Beginn der Granulierung und am Ende der Granulierung eines Ansatzes genommen, wobei die beiden Probennahmen ca. 40 min auseinanderlagen, und jeweils die Lösungsviskosität wie oben angegeben sowie deren Differenz bestimmt. Beim erfindungsgemässen kontinuierlichen Verfahren wurde die Differenz der Lösungsviskosität zweier Proben, die im Anstand von 40 min genommen wurden, bestimmt. In der Tabelle angegeben ist die mittlere Differenz der Lösungsviskositäten, bestimmt aus fünf Einzelbestimmungen.

Anzahl Einschlüsse pro 100 g

[0123] Zur Bestimmung der Anzahl Einschlüsse (black spots) pro 100 g wird in 100 g Granulat die Anzahl derjenigen Granulate ausgezählt die Einschlüsse aufweisen. Bei der angegebenen Anzahl der Einschlüsse pro 100 g handelt es sich um einen Mittelwert aus 5 Einzelbestimmungen. Beim Batch-Verfahren (Vergleichsbespiele) handelt es sich um einen Mittelwert aus 5 aufeinander folgenden Ansätzen (jeder Ansatz liefert ca. 4 kg Polyamid), während beim Konti-Verfahren jeweils 5 Slots a 4 kg ausgewertet wurden. D.h. jedem Ansatz oder Slot wurde eine Granulatprobe von 100 g entnommen und die Anzahl der Einschlüsse ausgezählt.

Foliennote

[0124] Zur Bestimmung der Foliennote wurde aus den in den Beispielen hergestellten Polyamiden eine Flachfolie mit einer Foliendicke von 70 μm extrudiert, z.B. mit einem Plasti-Corder der Firma Brabender, die an einem optischen System (CCD Kamera) vorbeigeführt wurde, welches die Verunreinigungen in der Folie detektieren, zählen (Angabe pro m^2) und deren Grösse bestimmen kann. Solch ein optisches System mit Auswerteprogramm wird von der Firma OCS GmbH Witten unter der Bezeichnung „Folientest FT4“ vertrieben. Für die Auswertung wurden die Verunreinigungen in dieser Folie entsprechend ihrem Durchmesser in 10 Grössenklassen (vgl. nachfolgende Tabelle) eingeteilt und mit unterschiedlichen Gewichtungsfaktoren gewichtet. Zur Bestimmung der Foliennote wurden ca. 1.5 m^2 Folie untersucht.

Grössenklasse [μm]	Gewichtsfaktor (f_i)	Grössenklasse [μm]	Gewichtsfaktor (f_i)
< 100	0.1	500 - 600	40
100 - 200	1	600 - 700	55
200 - 300	10	700 - 800	100
300 - 400	20	800 - 900	200
400 - 500	30	> 900	350

[0125] Die Foliennote wurde anhand der nachfolgenden Formel durch Addieren der Summen der gewichteten Verunreinigungen pro Grössenklasse und Dividieren durch 1000 berechnet, wobei x_i für die Verunreinigungen pro Quadratmeter und Grössenklasse und f_i für die Gewichtungsfaktoren steht:

$$\text{Foliennote} = \frac{\sum_{i=1}^{10} x_i * f_i}{1000}$$

Farbe (ΔE)

[0126] An Platten 50x40x3 mm wurde der E-Wert (Farbort) gemäss EN ISO 11664-4 im CIELAB-Farbraum der verschiedenen Proben und der jeweiligen Referenz bestimmt. Dazu wurden die CIE L^* , a^* , und b^* -Werte auf einem Spectrophotometer der Firma Datacolor (Gerätebezeichnung: Datacolor 650) unter den folgenden Messbedingungen vor einem weisslackierten Kontrastblech bestimmt, Messmodus: Reflexion, Messgeometrie: D/8°, Lichtart: D6510, Glanz: eingeschlossen, Kalibrierung: UV-kalibriert, Messblende: SAV (Small Area View, 9 mm illuminated, 5 mm measured). Aus den L^* , a^* , und

b*-Werten von Referenz und Probe entsprechend dem CIELAB Systems berechnet sich der Farbabstand ΔE zwischen den Farborten $(L^*a^*b^*)_{\text{Referenz}}$ und $(L^*a^*b^*)_{\text{Probe}}$ gemäss ISO 12647 und ISO 13655 als euklidischer Abstand wie folgt:

$$\Delta E = \sqrt{(L^*_{\text{Probe}} - L^*_{\text{Referenz}})^2 + (a^*_{\text{Probe}} - a^*_{\text{Referenz}})^2 + (b^*_{\text{Probe}} - b^*_{\text{Referenz}})^2}$$

[0127] Als Referenz wurden ausgewählte Proben aus einem Polyamid mit gleicher chemischer Struktur wie im jeweiligen Beispiel oder Vergleichsbeispiel, hergestellt nach dem Batch-Verfahren auf einer 5 t Produktionsanlage, verwendet. Beispielsweise wurde als Referenz für das Beispiel B1 und das Vergleichsbeispiel VB1 ein ausgewähltes Muster Polyamid 610, hergestellt auf einer Batch-Produktionsanlage, verwendet.

Endgruppen (Amino- und Carboxyendgruppen)

[0128] Die Amino- (NH₂) und Carboxy (COOH)-Endgruppenkonzentrationen werden mittels einer potentiometrischen Titration bestimmt. Für die Amino-Endgruppen werden hierzu 0.2 bis 1.0 g Polyamid in einem Gemisch aus 50 ml m-Kresol und 25 ml Isopropanol bei 50 bis 90 °C gelöst und nach Zusatz von Aminocaprinsäure mit einer 0.05-molaren Perchlorsäurelösung titriert. Zur Bestimmung der COOH-Endgruppen werden 0.2 bis 1.0 g der zu bestimmenden Probe je nach Löslichkeit in Benzylalkohol oder einem Gemisch aus o-Kresol und Benzylalkohol bei 100 °C gelöst und nach Zugabe von Benzoesäure mit einer 0.1 molaren Tetra-n-butylammoniumhydroxidlösung titriert.

Beispiel B1: Herstellung eines aliphatischen Polyamids auf Basis von 1,6-Hexandiamin und 1, 10-Decandisäure (erfindungsgemässes Verfahren)

[0129] 1,6-Hexandiamin wurde bei 80 °C und eine Mischung aus 1,10-Decandisäure und Benzoesäure bei 150°C unter Inertgas jeweils in einem Vorratsbehälter gelagert. Die hypophosphorige Säure wurde mit Wasser gemäss Tabelle 1 gemischt und bei 23 °C in einem Tank unter Inertgas gelagert. Die Einsatzstoffe (HMDA, Mischung aus 1,10-Decandisäure und Benzoesäure, Mischung Wasser und hypophosphorige Säure) wurden über separate Erhitzer kontinuierlich in den Reaktor der ersten Oligomerisierungszone (Rohrreaktor, Länge: 1400 mm, Durchmesser: 32 mm, mit Statikmischer) gefördert, so dass die Temperatur der einzelnen Komponenten jeweils 170 °C (T0) vor dem Eintritt in den Rohrreaktor der ersten Oligomerisierungszone betrug. Im Reaktor wurde die Reaktionsmischung dann auf eine Temperatur T1 von 220 °C erwärmt. Der Druck wurde auf 28 bar (P1) eingestellt. Über ein Ventil wurde die Reaktionsmischung anschliessend in die zweite Oligomerisierungszone (Rohrreaktor, Länge: 2000 mm, Durchmesser: 25 mm, mit 3L Vorlage) überführt und dort auf einen Druck von 10 bar (P2) entspannt. Gleichzeitig wurde die Temperatur der Reaktionsmischung auf 255 °C (T2) erhöht. Über ein weiteres Ventil wurde die flüssige Reaktionsmischung anschliessend in die Nachkondensationszone (Rohrreaktor, Länge: 1000 mm, Durchmesser: 32 mm) eingetragen, wobei ein zweiter Entspannungsschritt erfolgte. Der Druck wurde in dieser Zone auf atmosphärischen Druck (P3 = 1 bar) reduziert und die Temperatur auf T3 = 290°C erhöht. Nach Überführen der Reaktionsmischung in die Austrageinheit, ausgestaltet als Zweiwellenextruder (Leistritz Micro, Schneckendurchmesser: 27 mm / Länge: 44D) mit Zylindertemperaturen (T4) im Bereich von 240 bis 270 °C, wurde das in der Nachkondensationszone freigesetzte Wasser abgetrennt, das flüssige Polymer als Strang ausgetragen, im Wasserbad gekühlt und granuliert. Die Trocknung erfolgte über einen Zeitraum von 24h bei 80 °C. Es wurden 3.8 kg/h Polyamid 610 hergestellt. Das Mol-Verhältnis Diamin zu Dicarbonsäure betrug 1.01.

Tabelle 1: Dosierung der Einsatzstoffe für Beispiel B1

[0130]

Edukt	Fördermenge	Anteil bezogen auf die Summe aller Edukte für das Polyamid
	[g/h]	[Gew.-%]
1,6-Hexandiamin	1'572	34.84
1.10-Decandisäure	2'709	60.04
Benzoessäure	4.645	0.10
Wasser	226	5.00
Hypophosphorige Säure	0.774	0.017

Beispiel B2: Herstellung eines aliphatischen Polyamids auf Basis von 1,6-Hexandiamin und 1,12-Dodecandisäure (erfindungsgemässes Verfahren)

[0131] Die Versuchsdurchführung entsprach Beispiel 1, mit dem Unterschied, dass nicht die Dicarbonsäure 1,10-Decandisäure, sondern die Dicarbonsäure 1,12-Dodecandisäure eingesetzt wurde und die Fördermengen entsprechend Tabelle 2 gewählt wurden sowie die Temperatur T1 225°C und der Druck P1 26 bar waren. Es wurden 3.6 kg/h Polyamid 612 hergestellt. Die zugesetzte Menge an Wasser betrug 8 Gew.-% bezogen auf den Gesamtansatz und das Mol-Verhältnis Diamin zu Dicarbonsäure lag bei 1.01.

Tabelle 2: Dosierung der Einsatzstoffe für Beispiel B2

[0132]

Edukt	Fördermenge	Anteil bezogen auf die Summe aller Edukte für das Polyamid
	[g/h]	
1,6-Hexandiamin	1'355	31.02
1.12-Dodecandisäure	2'659	60.86
Benzoessäure	4.432	0.10
Wasser	349.6	8.00
Hypophosphorige Säure	0.857	0.02

Beispiel B3: Herstellung eines aliphatischen Polyamids auf Basis von 1,6-Hexandiamin und 1,16-Hexadecandisäure (erfindungsgemässes Verfahren)

[0133] Die Versuchsdurchführung entsprach Beispiel 1, mit dem Unterschied, dass nicht die Dicarbonsäure 1,10-Decandisäure, sondern die Dicarbonsäure 1,16-Hexadecandisäure eingesetzt wurde und die Fördermengen entsprechend Tabelle 3 gewählt wurden. Die Produktionsrate betrug dabei 3.6 kg/h Polyamid 616. Die zugesetzte Menge an Wasser betrug 7 Gew.-% bezogen auf den Gesamtansatz und das Mol-Verhältnis Diamin zu Dicarbonsäure lag bei 1.01.

Tabelle 3: Dosierung der Einsatzstoffe für Beispiel B3

[0134]

Edukt	Fördermenge	Anteil bezogen auf die Summe aller Edukte für das Polyamid
	[g/h]	
1,6-Hexandiamin	1'148	27.00
1.16-Hexadecandisäure	2'802	65.89
Benzoessäure	4.077	0.10
Wasser	297.7	7.00
Hypophosphorige Säure	0.848	0.020

Vergleichsbeispiel VB1: Herstellung eines aliphatischen Polyamids auf Basis von 1,6-Hexandiamin und 1,10-Decandisäure (Batch-Verfahren)

[0135] Ein Druckautoklaven von 20 L Fassungsvermögen wurde mit 2'995 g 1,10-Decandisäure, 1'738 g 1,6-Hexandiamin, 1.712 g 50 %ige wässrige hypophosphorige Säure (H₃PO₂), 5.133 g Benzoessäure und 2'550 g Wasser beschickt. Nach der Inertisierung mit Stickstoff wurde der Autoklav zunächst auf 200 °C aufgeheizt und solange gerührt bis eine homogene Lösung vorlag. Die Temperatur wurde sodann auf 280 °C erhöht. Nach einer zweistündigen Druckphase bei 280 °C wurde innerhalb von 1.5 Stunden auf Atmosphärendruck entspannt und ca. 1 Stunde bei 280 °C entgast. Danach wurde das Material in Strängen ausgetragen, im Wasserbad gekühlt, granuliert und 24h bei 80°C getrocknet. Die zugesetzte Menge an Wasser betrug 35 Gew.-% bezogen auf den Gesamtansatz und das Mol-Verhältnis Diamin zu Dicarbonsäure lag bei 1.02.

Vergleichsbeispiel VB2: Herstellung eines aliphatischen Polyamids auf Basis von 1,6-Hexandiamin und 1,12-Dodecandisäure (Batch-Verfahren)

[0136] In einem Druckautoklaven von 20 L Fassungsvermögen wurden 3'102 g 1,12-Dodecandisäure, 1'581 g 1,6-Hexandiamin, 5.17 g Benzoesäure, 2.0 g 50 %ige wässrige hypophosphorige Säure (H_3PO_2) und 2'525 g Wasser eingefüllt. Nach der Inertisierung mit Stickstoff wurde der Autoklav zunächst auf 200 °C aufgeheizt und solange gerührt bis eine homogene Lösung vorlag. Dann wurde die Temperatur auf 280 °C erhöht und diese Temperatur zwei Stunden beibehalten (Druckphase). Danach wurde innerhalb von 1.5 Stunden auf Atmosphärendruck entspannt und ca. 1 Stunde bei 280 °C entgast. Schliesslich wurde das Material in Strängen ausgetragen, im Wasserbad gekühlt, granuliert und 24h bei 80°C getrocknet. Die zugesetzte Menge an Wasser betrug 35 Gew.-% bezogen auf den Gesamtansatz und das Mol-Verhältnis Diamin zu Dicarbonsäure lag bei 1.01.

Vergleichsbeispiel VB3: Herstellung eines aliphatischen Polyamids auf Basis von 1,6-Hexandiamin und 1,16-Hexadecandisäure (Batch-Verfahren)

[0137] 1'340 g 1,6-Hexandiamin, 3'270 g 1,16-Hexadecandisäure, 4.756 g Benzoesäure, 0.99 g hypophosphorige Säure (H_3PO_2), und 2'485 g Weichwasser wurden in einen 20 L Druckautoklaven gegeben. Anschliessend wurde der Autoklav verschlossen, inertisiert und auf 200 °C unter Rühren aufgeheizt. Nach dem Lösen wurde eine zweistündige Druckphase bei 280 °C angeschlossen und danach innerhalb von 1.5 Stunden auf Atmosphärendruck entspannt und ca. 1 Stunde bei 270 °C entgast. Danach wurde das Material in Strängen ausgetragen, im Wasserbad gekühlt, granuliert und 24h bei 80°C getrocknet. Die zugesetzte Menge an Wasser betrug 35 Gew.-% bezogen auf den Gesamtansatz und das Mol-Verhältnis Diamin zu Dicarbonsäure lag bei 1.01.

[0138] Der jeweilige Vergleich von B1 mit VB1, B2 mit VB2 und B3 mit VB3 (Tabelle 4) zeigt klar auf, dass das erfindungsgemässe kontinuierliche Herstellverfahren Produkte mit deutlich weniger Einschlüssen, besserer Foliennote und geringerer Eigenfarbe hervorbringt als nach dem Stand der Technik bekannte Batch-Verfahren. Zudem weisen die Produkte eine hohe Konstanz der Lösungsviskosität auf. Damit ist das erfindungsgemässe Verfahren geeignet um aliphatische Polyamide mit deutlich verbesserter Qualität bereitzustellen. Weiterhin ist das kontinuierliche Verfahren energieeffizient, da viel weniger Wasser durch Verdampfen aus der Reaktionsmischung entfernt werden muss.

Tabelle 4: Ergebnisse

[0139]

Parameter	Einheit	B1	B2	B3	VB1	VB2	VB3
Lösungsviskosität η_{rel}	-	1.96	1.92	1.90	1.95	1.92	1.93
Endgruppen							
COOH	mmol/kg	50	54	52	54	62	58
NH ₂	mmol/kg	48	44	45	50	52	55
Konstanz Lösungsviskosität	-	0.01	0.01	0.01	0.03	0.03	0.04
Anzahl Einschlüsse pro 100 g	-	2	1	2	10	11	15
Foliennote	-	0.10	0.08	0.15	0.25	0.22	0.27
Farbe (ΔE)	-	1.3	1.1	0.9	2.0	1.9	1.5

Patentansprüche

- Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von teilkristallinen aliphatischen Polyamiden A auf Basis von aliphatischen Diaminen und aliphatischen Dicarbonsäuren, umfassend die Stufen:
 - Die im Zustand der Schmelze vorliegenden Monomere, umfassend das mindestens eine acyclische aliphatische Diamin Y und die mindestens eine acyclische aliphatische Dicarbonsäure X, sowie gegebenenfalls weitere Diamine V und Aminocarbonsäuren Z, und Wasser W werden ohne Vormischung separat bei einer Temperatur T0 in eine erste Oligomerisierungszone kontinuierlich eingespeist, wobei die Wassermenge, bezogen auf das Gewicht aller Edukte zur Herstellung des Polyamids A höchstens 20 Gew.-%, beträgt; optional werden monofunktionelle Regler S, Katalysatoren K und Prozesshilfsstoffe U im Schmelzzustand oder gelöst/dispergiert in Wasser ebenfalls der ersten Oligomerisierungszone zugeführt;
 - Die in Stufe a zugeführte Zusammensetzung wird einer Oligomerisierung in einer ersten Oligomerisierungszone ohne Stoffaustausch mit der Umgebung bei einer Temperatur T1 und einem Druck P1 unterzogen;

- c Die Reaktionsmischung aus Stufe b wird in eine zweite Oligomerisierungszone überführt und dort die Oligomerisierung bei einer Temperatur T_2 und einem Druck P_2 weitergeführt, wobei ein Teil des Wassers über die Dampfphase abgeschieden wird und wobei $T_2 \geq T_1$ und $P_2 < P_1$ ist;
- d Die Reaktionsmischung aus Stufe c wird in eine Nachkondensationszone überführt und dort bei einer Temperatur T_3 und einem Druck P_3 unter Freisetzung von Wasser weiterkondensiert, wobei $T_3 \geq T_2$ und $P_3 < P_2$ ist und wobei eine flüssig-gasförmige Reaktionsmischung gebildet wird;
- e Die Reaktionsmischung aus Stufe d wird einer Austragszone, die in einem Temperaturbereich T_4 arbeitet, zugeführt, wo das flüssige, in der Schmelze befindliche Polyamid A nach Abtrennung der Gasphase, kompaktiert, gegebenenfalls weiter entgast, ausgetragen und nach Kühlung granuliert wird.
2. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung einer Formmasse FM, enthaltend wenigstens ein teilkristallines aliphatisches Polyamide A auf Basis von aliphatischen Diaminen und aliphatischen Dicarbonsäuren, umfassend die Stufen:
- a Die im Zustand der Schmelze vorliegenden Monomere, umfassend das mindestens eine acyclische aliphatische Diamin Y und die mindestens eine acyclische aliphatische Dicarbonsäure X, sowie gegebenenfalls weitere Diamine V und Aminocarbonsäuren Z, und Wasser W werden ohne Vormischung separat bei einer Temperatur T_0 in eine erste Oligomerisierungszone kontinuierlich eingespeist, wobei die Wassermenge, bezogen auf das Gewicht aller Edukte zur Herstellung des Polyamids A höchstens 20 Gew.-%, beträgt; optional werden monofunktionelle Regler S, Katalysatoren K und Prozesshilfsstoffe U im Schmelzzustand oder gelöst/dispersiert in Wasser ebenfalls der ersten Oligomerisierungszone zugeführt;
- b Die in Stufe a zugeführte Zusammensetzung wird einer Oligomerisierung in einer ersten Oligomerisierungszone ohne Stoffaustausch mit der Umgebung bei einer Temperatur T_1 und einem Druck P_1 unterzogen;
- c Die Reaktionsmischung aus Stufe b wird in eine zweite Oligomerisierungszone überführt und dort die Oligomerisierung bei einer Temperatur T_2 und einem Druck P_2 weitergeführt, wobei ein Teil des Wassers über die Dampfphase abgeschieden wird und wobei $T_2 \geq T_1$ und $P_2 < P_1$ ist;
- d Die Reaktionsmischung aus Stufe c wird in eine Nachkondensationszone überführt und dort bei einer Temperatur T_3 und einem Druck P_3 unter Freisetzung von Wasser weiterkondensiert, wobei $T_3 \geq T_2$ und $P_3 < P_2$ ist und wobei eine flüssig-gasförmige Reaktionsmischung gebildet wird;
- e Die Reaktionsmischung aus Stufe d wird einer Austragszone, die in einem Temperaturbereich T_4 arbeitet, zugeführt, wo das flüssige, in der Schmelze befindliche Polyamid A nach Abtrennung der Gasphase, kompaktiert, mit Füllstoffen B und/oder Additiven C vermischt, gegebenenfalls weiter entgast, ausgetragen und nach Kühlung granuliert wird.
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Wassermenge weniger als 15 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 12 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 4 bis 10 Gew.-% beträgt, jeweils bezogen auf das Gewicht aller Edukte zur Herstellung des Polyamids A.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der monofunktionelle Regler S ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus
 Monocarbonsäuren S1: Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, n-, iso- oder tert.-Buttersäure, Valeriansäure, Trimethylessigsäure, Capronsäure, Önanthsäure, Caprylsäure, Pelargonsäure, Caprinsäure, Undecansäure, Laurinsäure, Tridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Pivalinsäure, Cyclohexancarbonsäure, Benzoesäure, Methylbenzoesäuren, α -Naphthalincarbonsäure, β -Naphthalincarbonsäure, Phenylessigsäure, Ölsäure, Ricinolsäure, Linolsäure, Linolensäure, Erucasäure, Acrylsäure, Methacrylsäure und Mischungen davon;
 oder
 Monoaminen S2: Methylamin, Ethylamin, Propylamin, Butylamin, Hexylamin, Heptylamin, Octylamin, Decylamin, Stearylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Dipropylamin, Dibutylamin, Cyclohexylamin, Dicyclohexylamin und Mischungen davon.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Katalysator K ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus: Phosphorsäure, phosphorige Säure, hypophosphorige Säure, Phenylphosphonsäure, Phenylphosphinsäure und/oder deren Salze mit ein- bis drei-wertigen Kationen.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei mindestens einer der nachfolgend genannten Temperatur- oder Druckbereiche ausgewählt ist, bevorzugt alle Bereiche gleichzeitig ausgewählt sind:
 die Temperatur T_0 liegt im Bereich von 130 bis 200 °C;
 die Temperatur T_1 liegt im Bereich von 190 bis 250 °C;
 die Temperatur T_2 liegt im Bereich von 240 bis 300 °C;
 die Temperatur T_3 liegt im Bereich von 260 bis 320 °C;
 die Temperatur T_4 liegt im Bereich von 240 bis 300 °C;
 der Druck P_1 liegt im Bereich von 20 bis 50 bar;
 der Druck P_2 liegt im Bereich von 5 bis 15 bar;
 der Druck P_3 liegt im Bereich von 1 bis 4 bar.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei es sich beim aliphatischen Polyamid A um ein Polyamid der Formel $VX/YX/Z$ handelt, wobei mindestens die Polyamideinheit YX vorhanden sein muss und wobei die Monomer-Einheiten V, Y, X und Z von den folgenden Molekülen abgeleitet sind, die im Polyamid A amidisch gebunden vorliegen:

Y: Acyclisches aliphatisches Diamin mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen;
V: Cycloaliphatisches Diamin oder Diamin mit aromatischen Struktureinheiten;
X: Acyclische aliphatische Dicarbonsäure;
Z: Aminocarbonsäuren.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei es sich beim aliphatischen Polyamid A um ein Polyamid der Formel YX handelt, wobei die Monomer-Einheiten Y und X von den folgenden Molekülen abgeleitet sind, die im Polyamid A amidisch gebunden vorliegen:
Y: Acyclisches aliphatisches Diamin mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen;
X: Acyclische aliphatische Dicarbonsäure mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das aliphatische Polyamid A ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus den Polyamiden 610, 612, 614, 616, 618, 910, 912, 914, 916, 918, 1010, 1012, 1014, 1016, 1018 oder aus Copolyamiden aus zwei oder mehreren dieser Systeme.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das aliphatische Polyamid A ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus den Polyamiden 610, 612, 616 und 1010 oder aus Copolyamiden aus zwei oder mehreren dieser Systeme.
11. Teilkristallines aliphatisches Polyamid hergestellt nach dem Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 und 3-10.
12. Polyamid nach Ansprüche 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyamid eine Lösungsviskosität, bestimmt anhand einer Lösung von 0.5 g Polymer gelöst in 100 ml m-Kresol bei 20 °C gemäss ISO 307:2007, im Bereich von $\eta_{rel} = 1.5$ bis 4.0, bevorzugt im Bereich von $\eta_{rel} = 1.7$ bis 3.5, insbesondere im Bereich von 1.75 bis 3.00, aufweist.
13. Polyamid-Formmasse hergestellt nach dem Verfahren gemäss einem der Ansprüche 2-10, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyamid-Formmasse (FM) folgende Komponenten enthält oder aus den folgenden Komponenten besteht:
A 25 bis 100 Gew.-% aliphatisches Polyamid
B 0 bis 70 Gew.-% wenigstens eines Füllstoffs
C 0.01 bis 30 Gew.-% wenigstens eines Additivs, verschieden von A und B,
wobei die Komponenten A bis C zusammen 100 Gew.-% ergeben.
14. Verwendung der aliphatischen Polyamide A, hergestellt gemäss dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 3 bis 10, zur Herstellung von Bauteilen in den Anwendungsbereichen Elektro-/Elektronik, Automobil und Maschinenbau.
15. Verwendung der Polyamid-Formmassen FM, hergestellt gemäss dem Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 10, zur Herstellung von Bauteilen in den Anwendungsbereichen Elektro-/Elektronik, Automobil und Maschinenbau.