



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **161 134 A1**

3(51) C 08 G 69/14
C 08 L 77/02

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 08 G / 222 192	(22)	27.06.80	(44)	20.02.85
------	---------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, 4220 Leuna 3, DD
(72)	Schade, Hubert, Dr. Dipl.-Chem.; Zabel, Joachim, Dr. Dipl.-Chem.; Friedrich, Harald, Dr. Dipl.-Chem.; Haubold, Wolfgang, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) **Verfahren zur Herstellung von hochmolekularem Polyamid**

(57) Die Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Polyamid-6 höherer Viskosität aus einem Polyamid-6 niedriger Viskosität durch Nachpolykondensation unterhalb des Schmelzpunktes. Das Polyamid niedriger Viskosität wird dabei unter Zusatz geringer Mengen eines alternierenden Copolymerisats aus Maleinsäureanhydrid und einem alpha-Olefin hergestellt.

Erfindungsansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von hochmolekularem Polyamid-6 durch Nachpolykondensation von Polyamid-6, das nach bekannten Methoden und in bekannten Vorrichtungen, gegebenenfalls unter partieller oder totaler Rückführung des eingengten wäßrigen Extraktes, erhalten wurde, bei Temperaturen kurz unterhalb des Schmelzpunktes im Vakuum oder Inertgasatmosphäre, **gekennzeichnet dadurch**, daß ein Polyamid-6 eingesetzt wird, das 0,005 bis 0,5%, vorzugsweise 0,01 bis 0,1% eines alternierenden Copolymerisates aus Maleinsäure- oder Itaconsäureanhydrid einem alpha-Olefin der allgemeinen Formel $\text{CH}_2 = \text{C} \begin{smallmatrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{smallmatrix}$ in der R₁ und R₂ einen Kohlenwasserstoffrest mit ein bis 10 Kohlenstoffatomen und/oder Wasserstoff oder R₁ Wasserstoff und R₂ eine Ester- oder Äthergruppe darstellen, enthält.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß man als Copolymerisate solche aus Maleinsäureanhydrid und Äthylen, Propylen, 2-Methylpropen-1, 2,4,4-Trimethylpenten-1 oder alpha-Methylstyrol einsetzt.

Verfahren zur Herstellung von hochmolekularem Polyamid**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die erfindungsgemäß hergestellten Produkte werden in der Plastverarbeitungsindustrie zur Herstellung von Folien, Spritzgußteilen und Halbzeugen eingesetzt.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Für die Herstellung von Folien, Halbzeugen und Hohlkörpern sowie besonders schlagbeanspruchten Teilen aus Polyamid-6 sind Produkte mit hohen Molekulargewichten erforderlich. Gemessen an der relativen Lösungsviskosität (gemäß TGL 20055) bedeutet das, daß Werte über 3,6, zweckmäßig über 4,0 erreicht werden müssen. Die Herstellung solcher Polyamide erfolgt (z.B. nach DE-AS 1115017, DE-PS 1079834, DE-AS 1179370 oder DD-PS 91566) durch Nachpolymerisation der Polyamide kurz unterhalb des Schmelzpunktes im Vakuum oder Inertgasatmosphäre.

Ausgangsmaterial ist dabei ein Polyamid-6, das nach den bekannten Methoden der hydrolytischen Polymerisation, gegebenenfalls unter Zusatz spezifischer Katalysatoren, wie Phosphorsäure oder ihren Salzen, in sogenannten VK-Rohren bei Verweilzeiten von 12 bis 36 Stunden hergestellt wird. Die Verweilzeiten bei der Nachpolykondensation betragen nochmals ca. 5 bis 24 Stunden. Wie bereits erwähnt, ist es meistens üblich, die zur Nachpolykondensation vorgesehenen Polyamide unter Zusatz von Säuren oder Salzen des Phosphors herzustellen. Setzt man Polyamide ein, die ohne diesen Zusatz hergestellt wurden, z.B. nach anderen technisch üblichen Verfahren unter Zusatz von Essigsäure oder nur Wasser, so erfolgt die Nachkondensation sehr langsam. Außerdem werden Temperaturen benötigt, die bereits in der Nähe des Erweichungspunktes liegen, was die technische Durchführung des Verfahrens außerordentlich erschwert. Bei der Anwendung von Derivaten des Phosphors in Form seiner Säuren und Salze können niedrigere Temperaturen und kürzere Zeiten angewandt werden. Hier ergibt sich aber eine andere Schwierigkeit. Es ist üblich geworden, den bei der Herstellung von Polyamid-6 anfallenden eingengten Extrakt, bestehend aus epsilon-Caprolactam und seinen niedermolekularen Oligomeren, ohne weitere Aufarbeitung in den Prozeß zurückzuführen. Da die Phosphorsäuren bzw. ihre Salze zu einem hohen Prozentsatz extrahiert werden und sich dementsprechend im eingengten Extrakt wiederfinden, stellt sich bei kontinuierlicher Rückführung des Extraktes im Polyamid ein bestimmter Spiegel dieser Produkte ein. Die Höhe dieses Spiegels bestimmt die Bedingungen (Temperatur, Verweilzeit) bei der Nachpolykondensation. Nicht immer ist es aber möglich, die kontinuierliche Rückführung des Extraktes zu gewährleisten. In diesem Falle ändert sich der Phosphorspiegel im Polyamid, was bei der Nachpolykondensation zu mehr oder weniger großen Viskositätsschwankungen führt.

Für die Herstellung von hochmolekularen Polyamiden werden weiterhin Zusätze von Vernetzern vor, während oder nach der Polymerisation empfohlen. Beim Zusetzen des Vernetzers vor oder während der Polymerisation wird diese im allgemeinen nur bis zu Lösungsviskositäten von $\eta_{\text{rel.}} = 2,5 - 3,5$ geführt. Es schließt sich dann meistens eine thermische Nachbehandlung im festen Zustand an, um zu höheren Viskositäten zu kommen, da die technische Handhabung großer Mengen hochviskoser Schmelze kompliziert und schwierig ist. Vernetzer, die für dieses Verfahren empfohlen werden, sind vorwiegend Bislactame, die in Mengen von 1 bis 3% und mehr zugesetzt werden.

Das Einbringen des Vernetzers nach der Polymerisation wird im Extruder oder Mischer durchgeführt. Hierfür empfohlene Verbindungen sind z.B. Kohlensäure- oder Dicarbonsäureester von Phenolen, Epoxyverbindungen oder Diisocyanate. Diese Produkte sind physiologisch nicht unbedenklich bzw. verfärben die Polymerisate. Die Vernetzung im Extruder erfolgt relativ schnell, doch ist teilweise ein wiederholter Extrusionsprozeß erforderlich.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Herstellung von hochmolekularem Polyamid durch Nachpolykondensation von Polyamid-6 kurz unterhalb des Schmelzpunktes.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es bestand somit die Aufgabe, die bekannte Herstellung von hochmolekularem Polyamid-6 durch Nachpolykondensation kurz unterhalb des Schmelzpunktes von seitens des Einsatzproduktes so zu gestalten, daß Änderungen in der Rückführung des Extraktes bei der Herstellung des Einsatzproduktes praktisch keinen Einfluß auf den Verlauf der Nachpolykondensation haben.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren zur Herstellung von hochmolekularem Polyamid-6 durch Nachpolykondensation von Polyamid-6, das nach bekannten Methoden und in bekannten Vorrichtungen, gegebenenfalls unter partieller oder totaler Rückführung des eingengten wäßrigen Extraktes, erhalten wurde, bei Temperaturen kurz unterhalb des Schmelzpunktes im Vakuum oder Inertgasatmosphäre gelöst, indem ein Polyamid-6 eingesetzt wird, das 0,005-0,5%, vorzugsweise 0,01-0,1%, eines alternierenden Copolymerisates aus Maleinsäure- oder Itaconsäureanhydrid und einem alpha-Olefin der allgemeinen Formel $\text{CH}_2 = \text{C} \begin{smallmatrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{smallmatrix}$ in der R₁ und R₂ einen Kohlenwasserstoffrest mit ein bis 10 Kohlenstoffatomen und/oder Wasserstoff oder R₁ Wasserstoff und R₂ eine Ester- oder Äthergruppe darstellen, enthält.

Alternierende Copolymerisate dieser Art sind z.B. Copolymerisate aus Maleinsäureanhydrid oder Itaconsäureanhydrid und Äthylen, Propylen, 2-Methylpropen bzw. einem technischen Gemisch aus 2-Methylpropen und Buten-1, 3-Methylpenten-1, 2,4,4-Trimethylpenten-1, Vinylacetat oder Methylvinyläther, Styrol oder alpha-Methylstyrol. Diese Copolymerisate können

Die Polymerisate haben ein Molekulargewicht zwischen 5000 und 500000. Der Zusatz des Copolymerisats zum Polyamid erfolgt zweckmäßig direkt in den Polymerisationsansatz. Es ist aber auch möglich, das Copolymerisat vor dem Austrag des Polyamids aus der Polymerisationsanlage, z. B. durch einen Zusatzextruder, in Form eines Masterbatch zuzusetzen. Das Copolymerisat wird bei der anschließenden Extraktion mit Wasser nicht extrahiert. Das Extraktwasser kann partiell oder total nach seiner Aufkonzentrierung in bekannter Weise in die Polymerisationsanlage zurückgeführt werden. Die Nachpolykondensation wird durch den Anteil der Rückführung des Extraktes nicht berührt.

In speziellen Fällen, besonders dann, wenn besonders hohe Molekulargewichte erreicht werden sollen, kann es zweckmäßig sein, das Copolymerisat über einen Extruder in das Polyamid einzuarbeiten. Das Polyamid kann dabei in extrahierter oder unextrahierter Form eingesetzt werden. Die Nachpolykondensation erfolgt in bekannter Weise bei Temperaturen von ca. 443 bis 473K mit einer Dauer von 5–24 Stunden unter Stickstoff oder im Vakuum.

Ausführungsbeispiel 1

In ein VK-Rohr werden pro Stunde 100 (Gew.) Teile epsilon-Caprolactam, 0,5 Teile Wasser und 0,01 Teile eines alternierenden Copolymerisats aus alpha-Methyl-Styrol und Maleinsäureanhydrid als geschmolzene Mischung einer Temperatur von 383K eingetragen. Die Mischung wird bei Temperaturen von 513 bis 538K polymerisiert und nach einer Verweilzeit von 18 Stunden in ein Wasserbad gesponnen. Die Stränge werden nach dem Erstarren granuliert, extrahiert und anschließend getrocknet. Das Extraktwasser wird auf 98–99% Lactam/Oligomer-Gemisch eingeeengt und in den Prozeß zurückgeführt. Der gesamte Prozeß läuft kontinuierlich ab. Das extrahierte und getrocknete Granulat wird anschließend bei 453K 8 Stunden gemäß DD-PS 91566 unter Stickstoff getempert. Das Granulat hat eine η_{rel} von 4,08. Wird der Extrakt nicht zurückgeführt, so wird eine Viskosität von 4,15 erreicht. Wird unter den gleichen Bedingungen mit einem Zusatz von 0,0025 Teilen Phosphorsäure gearbeitet, so wird ohne Rückführung des Extraktes nur ein η_{rel} von 3,64 erreicht.

Ausführungsbeispiel 2

In einem 1-l-Glaskolben werden 470g epsilon-Caprolactam, 30g epsilon-Aminocapronsäure und verschiedene Mengen an alternierenden Olefin/Maleinsäureanhydrid-Copolymerisaten unter Stickstoff 5 Stunden auf 523K erhitzt. Danach werden die Produkte in Wasser gegossen, zerkleinert, extrahiert und getrocknet. Anschließend werden Proben der Polymerisate unter Stickstoff 8 Stunden auf 453K erhitzt.

Olefin des Copolymerisats	Zusatz %	η_{rel} extrahiert	η_{rel} nach der Temperung
alpha-Methylstyrol	0,5	2,84	4,10
Propylen	0,05	3,42	4,43
Isobutylacetat	0,01	3,37	4,22
Isobutylvinyläther	0,05	2,96	4,13
Propylen	0,5	3,99	5,90

Ausführungsbeispiel 3

In einem Extruder mit einem Schneckendurchmesser D von 60 mm und einer Schneckenlänge von 20 D werden pro Stunde 100 kg Polyamid-6 einer $\eta_{rel} = 2,74$, die mit 0,4% eines alternierenden Copolymerisats aus Propylen und Maleinsäureanhydrid eingepudert worden sind, homogenisiert. Die Temperaturen betragen dabei 493–523K. Die austretende Schmelze wird in Wasser abgekühlt und granuliert. Das Granulat hat ein $\eta_{rel} = 3,98$. Anschließend wird das Granulat bei 453K 8 Stunden unter Stickstoff getempert, dabei wird ein η_{rel} von 5,82 erreicht.