



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **267 501 A1**

4(51) C 08 G 69/16
 C 08 K 3/32
 C 08 K 9/02
 D 01 F 1/02

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 G / 309 785 2 (22) 02.12.87 (44) 03.05.89

(71) VEB Chemiefaserwerk „Herbert Warnke“, Abteilung Schutzrechte und Neuererwesen, Straße der Chemiarbeiter, Wilhelm-Pieck-Stadt Guben, 7560, DD

(72) Ahlers, Klaus-Dieter, Dr. Dipl.-Chem.; Schmalz, Ernst-Otto, Dr. Dipl.-Chem.; Scherrielow, Karin; Kuprat, Dieter, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Polyamid

(55) Verfahren, Füllstoffe, Polyamid, Katalysator, Lichtstabilisator, Polymerisation, Natriumpolyphosphat, Natriumhydroxid, Temperatur, ϵ -Aminokaprolaktam, Konzentration

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur katalytischen Herstellung von füllstoffhaltigen lichtstabilisierten Polyamid auf dem Wege der hydrolytischen Polymerisation, das bei der Faserherstellung angewendet wird. Die erfindungsgemäße Lösung sieht vor, dem ϵ -Aminokaprolaktam vor Beginn der Polymerisation eine wäßrige Lösung eines hochkondensierten Natriumpolyphosphates, die in der Hitze mit einer Natriumhydroxidlösung versetzt und 5 bis 10 Minuten bei einer Temperatur von 90 bis 100°C gehalten wurde in einer Konzentration von 0,005 bis 0,8%, bezogen auf das Polymerisat sowie auf den festen Bestandteil der wäßrigen Lösung, zuzusetzen und nach erfolgter Polymerisation das erhaltene Polyamid über Spinndüsen auszuspinnen.

Patentanspruch:

Verfahren zur katalytischen Herstellung lichtstabiler Polyamide aus ϵ -Aminokaprolaktam, die Füllstoffe enthalten können, durch hydrolytische Polymerisation in Gegenwart einer katalytisch, lichtstabilisierend und dispergierend wirkenden Verbindung, gekennzeichnet dadurch, daß dem ϵ -Aminokaprolaktam vor Beginn der Polymerisation eine wäßrige Lösung eines hochkondensierten Natriumpolyphosphates, die in der Hitze mit einer Natriumhydroxidlösung versetzt und 5 bis 10 Minuten bei einer Temperatur von 90 bis 100°C gehalten wurde, in einer Konzentration von 0,005 bis 0,8%, bezogen auf das Polymerisat sowie auf den festen Bestandteil der wäßrigen Lösung, zugesetzt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur katalytischen Herstellung von lichtstabilisiertem Polyamid, das Füllstoffe enthalten kann, auf dem Wege der hydrolytischen Polymerisation, das bei der Faserherstellung angewendet wird.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, Polyamid über eine hydrolytische Polymerisation von ϵ -Aminokaprolaktam herzustellen. Hierbei hat bekannterweise Wasser zwei Funktionen, indem es einerseits als Katalysator die Reaktion beschleunigt, andererseits tritt es aber bei der Kondensationsreaktion als Endprodukt auf und begrenzt auf Basis des entsprechenden Massenwirkungsgesetzes die Kettenlänge des entstehenden Polyamids. Bei der Herstellung von langkettigen, hochviskosem Polyamid muß deshalb mit einem ganz geringen Wassergehalt gearbeitet werden, der aber wegen der genannten Doppelrolle des Wassers nur eine sehr geringe Reaktionsgeschwindigkeit zuläßt. Langkettiges Polyamid kann demnach auf normalem Wege nur bei hohen Reaktionszeiten und einem entsprechend geringem Durchsatz durch die Polykondensationsaggregate hergestellt werden. Weiterhin ist bekannt, zur Beschleunigung der Reaktion Katalysatoren zu verwenden. Hierbei handelt es sich vorwiegend um Phosphorsäure und ihre Salze. Auch verschiedene Metallchloride, zum Beispiel $AlCl_3$, $FeCl_3$, sowie Metalloxide werden eingesetzt.

Im Hinblick auf die Verwendungsfähigkeit der vorgeschlagenen Verfahren sind folgende Nachteile feststellbar: Beim Einsatz der genannten Katalysatoren treten irreversible Nebenreaktionen auf. Diese sind in Vernetzungen und Verfärbungen des Polymerisates zu erkennen. Bei einer katalytischen Beschleunigung des Reaktionsablaufes kann deshalb insgesamt eine Qualitätseinbuße des gewonnenen Polymerisates eintreten.

Weiterhin ist bekannt, daß synthetisch hergestelltes Polyamid unter dem Einfluß von Licht Schädigungen erleidet, die die Festigkeit der Seiden erheblich vermindern. Die unter standardisierten Bedingungen als Quotient der Reißfestigkeiten nach und vor der Lichtbehandlung ermittelte Lichtbeständigkeit beträgt bei normalen Polyamidseiden in der Regel unter 30%. Es ist auch bekannt, daß durch Zugabe spezieller Substanzen, die häufig Cu-Verbindungen enthalten, die Lichtstabilität der Endprodukte entscheidend verbessert werden kann.

Oft ist es üblich dem Ausgangsmaterial der Polyamidherstellung Zusatzstoffe zuzuordnen, um die Eigenschaften des Polymerisates und der daraus herzustellenden Fäden zu beeinflussen. So werden Polyamidfaserstoffe mit anorganischen Weißpigmenten, beispielsweise Titandioxid, mattiert, um die Transparenz und den Glanz, die beide für unmattierte Fäden typisch sind, zu beseitigen. Diese Zusatzstoffe werden in geringen Mengen zugegeben.

Auch die Zugabe größerer Mengen an Zusatzstoffen ist bekannt, um nicht nur die textilphysikalischen Parameter der Polymeren zu beeinflussen, sondern gleichzeitig und vorrangig durch die teilweise Substitution monomerer Ausgangsstoffe eine Kostensenkung zu erreichen. Die Zusatzstoffe wirken in diesem Fall als Füllstoffe und führen zur Veränderung der Eigenschaften an Polymeren.

Unter Füllstoffen soll bei vorliegender Erfindung die Zugabe von anorganischen Verbindungen, wie Oxide, Karbonate, Sulfonate und Silikate der 2., 3. und 4. Hauptgruppe des Periodischen Systems der Elemente, in Mengen von größer als 1% verstanden werden.

Das Einbringen dieser Substanzen in Polyamid, das anschließend zu Fasern oder Endlos Garnen verarbeitet werden soll, bereitet Schwierigkeiten, da bei der Faserstoffherstellung eine ultrafeine Dispersion des Materials erforderlich ist. Aus diesem Grund führt man die Zusatzstoffe häufig als Suspension dem System zu. So werden nach einem Verfahren die aus anorganischen Partikeln bestehenden Füllstoffe in Form von Pasten mit einem Lösungsmittelgehalt von 25–55% eingesetzt, in dem diese Pasten mit 2 bis 40% des zu polymerisierenden Ausgangsstoffes separat vermischt und diese Suspension mit einer Füllstoffkonzentration von 1 bis 20%, bezogen auf das Polymerisat der restlichen zu polymerisierenden Ausgangsstoffmenge zugesetzt wird. Zur Verbesserung der Suspensionsqualität werden häufig die Suspensionen unter Zusatz von Dispergiermitteln von 0,01 bis 10% vorzugsweise 0,5%, bezogen auf den Suspensionsansatz, hergestellt. Als Dispergiermittel werden unter anderem Schwefelsäureester und Alkybenzolsulfonate genannt.

Diese bekannten Verfahren haben folgenden Nachteil: Mit den genannten Dispergiermitteln lassen sich zwar in einer Reihe von Fällen brauchbare Dispersionen von Füllstoffen in vorwiegend kaprolaktamhaltigen Lösungen herstellen, jedoch ist bei einigen Füllstoffen eine verbesserte Dispersion wünschenswert.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht sowohl in der katalytischen Beschleunigung der Herstellung lichtstabilisierter Polyamide aus ϵ -Aminokaprolaktam, die Füllstoffe enthalten können, als auch in der Erhöhung der Dispersität der im Polyamid enthaltenen Füllstoffkomponente derart, daß Füllstoffablagerungen in den Siebelementen bei der Naßsiegung und damit Produktionsstörungen bei der Erspinnung synthetischer Fasern und Endlosfäden verhindert werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, zur Herstellung lichtstabilisierter Polyamide aus ϵ -Aminokaprolaktam, die Füllstoffe enthalten können, ein Verfahren zu schaffen, bei dessen Durchführung sowohl die Reaktion katalytisch beschleunigt als auch die Dispersität eventuell zugegebener Füllstoffkomponenten verbessert wird und das erzeugte Polymerisat hinsichtlich seiner Lichtstabilität verbesserte Eigenschaften aufweist.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß dem ϵ -Aminokaprolaktam vor Beginn der Polymerisation eine wäßrige Lösung eines hochkondensierten Natriumpolyphosphates, die in der Hitze mit einer Natriumhydroxidlösung versetzt und 5 bis 10 Minuten bei einer Temperatur von 90 bis 100°C gehalten wurde in einer Konzentration von 0,005 bis 0,8%, bezogen auf das Polymerisat sowie auf den festen Bestandteil der wäßrigen Lösung, zugesetzt wird und nach erfolgter Polymerisation das erhaltene Polyamid über Spinndüsen ausgesponnen wird.

Überraschend wurde gefunden, daß bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die beim Einsatz von Katalysatoren infolge von Vernetzungen und Verfärbungen häufig beobachteten Schwierigkeiten beim Spinnen und den folgenden Prozeßstufen ausbleiben. Überraschend wurde auch gefunden, daß durch die Zugabe der katalytisch wirkenden Lösung die Lichtstabilität der erzeugten Endprodukte entscheidend verbessert wird. Überraschend wurde weiterhin gefunden, daß durch die Zugabe der katalytisch wirkenden Lösung zu den Ansätzen der Füllstoffsuspensionen deren Dispersität entscheidend erhöht wird, ohne daß die katalytische Wirksamkeit bei der anschließenden Polymerisation gemindert oder beeinträchtigt wird.

Offensichtlich wird durch die erfindungsgemäße Zugabe der Lösung in der Aufbereitungsphase der Füllstoffsuspensionen eine derartig homogene Verteilung der Füllstoffe erreicht, daß die füllstoffhaltigen Suspensionen nicht nur während der Filtration die Siebelemente ohne Ablagerungen passieren, sondern auch bei Prüfmessungen der Polyamidschmelze über feine Siebkombinationen diese ein merklich verbessertes Verhalten zeigt. Bei der Zugabe der so hergestellten Füllstoffsuspension oder der direkten Zugabe der Lösung nebst den üblichen Zusätzen zum ϵ -Aminokaprolaktam ergibt sich ein erheblicher katalytischer Effekt, der eine Beschleunigung der Polymerisation und damit eine Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeute bewirkt, ohne daß der Spinnprozeß wie auch die textilphysikalischen Parameter der ersponnenen und gereckten Seide ungünstig beeinflußt werden. Die so hergestellte Seide weist hinsichtlich ihrer Lichtstabilität eine entscheidende Verbesserung auf. Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Polymerisat weist Seidenqualität auf, worunter eine Qualität verstanden werden soll, die nicht nur zur Erspinnung monofiler Fäden oder Drähte, sondern auch multifiler Syntheseseiden mit einer sehr hohen Elementarfadenzahl möglich macht.

Hinsichtlich der textilphysikalischen Werte liegen die erfindungsgemäßen Fäden in den von den Nachverarbeitern geforderten bekannten Größenordnungen. Gegenüber den bekannten Verfahren weist die erfindungsgemäße Lösung folgende Vorteile auf: Das erfindungsgemäße Verfahren ist einfach und ohne fertigungstechnischen Aufwand durchführbar. Es beschleunigt die Polymerisation und führt zu einem einwandfreiem Polymerisat, das eine gute Lichtstabilität aufweist. Es ermöglicht auch die Herstellung einer füllstoffhaltigen Suspension, die sich in einem stabilen Regime störungsfrei filtrieren läßt und die nach Zugabe zum ϵ -Aminokaprolaktam ebenfalls die Polymerisation beschleunigt und ein lichtstabilisiertes Polymerisat ergibt, das verbesserte Schmelzefiltrationswerte aufweist und sich bei hohen Düsenstandzeiten in einem stabilen Spinnregime zu multifilen Syntheseseiden mit hohen Elementarfadenzahlen ausspinnen läßt.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung soll an Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Beispiel 1:

In einem Laborautoklaven wurde eine Mischung aus 1500g ϵ -Aminokaprolaktam, 2,25g Benzoesäure und 7,5g Wasser aufgeschmolzen und bei 280°C polymerisiert. Es wurden stündlich Proben entnommen, die auf ihren Extragehalt und die extrahierten Muster auf ihre Lösungsviskosität untersucht.

In einem weiteren Laborautoklavenversuch wurden 9,3g einer Lösung des erfindungsgemäßen Verbindungsgemisches (7,5g Wasser und 0,9g Natriumpolyphosphat/NaOH und 0,9g sonstige Verbindungen) zu 1500g ϵ -Aminokaprolaktam gegeben und nach Zusatz von 2,25g Benzoesäure der Ansatz in gleicher Weise behandelt. Das Gemisch wirkte als Katalysator.

Im Ergebnis wurden folgende Werte ermittelt, die in nachstehender Tabelle gegenübergestellt sind:

Tabelle 1: Lösungsviskositäten und Extraktgehalte in Abhängigkeit von der Reaktionszeit mit und ohne Katalysator

Reaktionszeit (h)	mit Katalysator		ohne Katalysator	
	LV	Extraktgehalt (%)	LV	Extraktgehalt (%)
1	1,57	54,2	1,56	61,7
2	2,07	27,1	1,90	44,2
3	2,19	21,2	2,01	33,5
4	2,35	18,9	2,26	25,8
5	2,39	16,1	2,33	21,9
6	2,42	15,8	2,38	19,7
7	2,50	14,2	2,48	18,1
8	2,55	13,3	2,52	16,7

Aus der Tabelle ist zu entnehmen, daß der Katalysatorzusatz eine merkliche Reaktionsbeschleunigung bewirkt.

Beispiel 2:

Zur Untersuchung der textilphysikalischen Werte und der Lichtstabilität wurde der unter Beispiel 1 zuerst genannte Versuch mit einem 35g höherem Wasserzusatz wiederholt, wobei der entstehende Druck nach 1,5 Reaktionsstunden abgelassen wurde. Das so nach 8h erzeugte Polymerisat wurde granuliert und das Granulat extrahiert, getrocknet, versponnen und die Spinnseide gäreckt. In den Analysewerten der Spinngutproben ergaben sich nur geringe Unterschiede. Während sich bei den üblichen textilphysikalischen Werten keine signifikanten Differenzen zeigten, ergaben sich bei der Prüfung der Lichtstabilität gravierende Unterschiede.

Tabelle 2: Untersuchungsergebnisse an nicht katalysierten und katalysierten Polyamid-Proben

	Spinngut LV	Extrakt (%)	Titer (tex)	Reckseide Reißkraft (cN/tex)	Dehnung (%)	Lichtstabilität (%)
ohne Katalysator	2,60	1,98	10,13	42,1	39,3	28,4
mit Katalysator	2,65	2,35	10,29	41,8	40,0	72,6

Beispiel 3:

Für eine Versuchsserie wurde BaSO₄ präparativ gefällt, gereinigt und getrocknet. Für einen Versuch wurden 356g BaSO₄ in eine Schmelze aus 6500g ε-Aminokaprolaktam, 10,2g Benzoesäure und 32,5g Wasser eingerührt und über ein 32 µm Sieb abgesiebt. Die Schmelze wurde in einen Autoklaven gegeben und dort bei 280°C polymerisiert, wobei stündlich Proben entnommen wurden. Nach 10h wurde die Polyamidschmelze aus dem Autoklaven ausgetragen, der Strang granuliert und das Granulat extrahiert und getrocknet.

In einem Parallelversuch wurden anstelle von 32,5g Wasser 40,3g des erfindungsgemäßen Gemisches eingesetzt und der Ansatz in gleicher Weise behandelt. In diesem Versuch wirkte das erfindungsgemäße Gemisch als Katalysator, Dispergator und Lichtstabilisator.

Lösungsviskosität und Extraktgehalt dieser beiden Versuche unterschieden sich nur unwesentlich von den unter Beispiel 1 genannten Werten.

Die Untersuchungen an Granulat, Spinngut und Reckseide ergaben folgende Werte:

Tabelle 3: Untersuchungsergebnisse an gefüllten Polyamidproben, Beispiel 3

	Granulat Filtertest (kPa · cm ² kg ⁻¹)	Spinngut LV	Extrakt (%)	Titer (tex)	Reckseide Reißkraft (cN/tex)	Dehnung (%)	Lichtstabilität (%)
ohne erfindungsgemäße Lösung	2950	2,61	2,05	9,98	39,5	40,1	26,2
mit erfindungsgemäßer Lösung	1500	2,63	2,25	10,16	39,2	39,5	73,4