

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 000 142
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 78100150.8

(51) Int. Cl.²: C 08 G 69/28

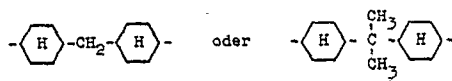
(22) Anmeldetag: 14.06.78

(30) Priorität: 27.06.77 DE 2728931

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.01.79 Patentblatt 79/1(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB NL(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft,
Carl-Bosch-Strasse 38,
D-6700 Ludwigshafen (DE)(72) Erfinder: Eckell, Albrecht, Dr.,
Paul-Klee-Strasse 2,
D-6710 Frankenthal (DE)(72) Erfinder: Matthies, Paul, Dr.,
Truebnerstrasse 59,
D-6900 Heidelberg (DE)(72) Erfinder: Pilz, Georg,
Anhorweg 4,
D-6730 Neustadt 19 (DE)(72) Erfinder: Rotzoll, Rudi-Heinz, Dr.,
Donnersbergstrasse 8,
D-6703 Limburgerhof (DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von Polyamiden.

(57) Herstellung von Polyamiden durch Erhitzen von wässrigen Lösungen von Salzen aus Alkandicarbonsäuren mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen und Diaminen der Formel NH_2RNH_2 , in der R einen Alkylrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeutet oder die Reste



bezeichnet auf polyamidbildende Temperaturen unter erhöhtem Druck und Entfernen von Wasser, wobei man von 75 bis 90 gewichtsprozentigen wässrigen Lösungen von Salzen aus Dicarbonsäuren und Diaminen ausgeht, die durch Neutralisation von weniger konzentrierten Salzlösungen, die eine entsprechende Menge der jeweiligen Dicarbonsäure im Überschuß gelöst enthalten, mit den entsprechenden Diaminen erhalten wurden.

EP 0 000 142 A1

BASF Aktiengesellschaft

O. Z. 0050/032651

Verfahren zur Herstellung von Polyamiden

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyamiden durch Erhitzen von wäßrigen Lösungen von Salzen aus Dicarbonsäuren und Diaminen auf polyamidbildende
5 Temperaturen unter erhöhtem Druck und Entfernen von Wasser.

Bei der in der Technik wohlbekannten Herstellung von Polyamiden durch Kondensation von Salzen aus Diaminen und Dicarbonsäuren, wie Hexamethyldiammoniumadipat geht man in der Regel von wäßrigen Lösungen solcher Salze aus. Wie aus der
10 GB-PS 674 954, DT-PS 10 60 139 oder DT-AS 11 58 257 hervorgeht, verwendet man in der Regel 45 bis 70 gewichtsprozentige wäßrige Salzlösungen. Vor der eigentlichen Polykondensation muß jedoch durch eine Vorverdampferstufe aus solchen
15 Lösungen das überschüssige Wasser zum größten Teil entfernt werden, z.B. bis auf einen Rest von 30 bis 10 Gewichtsprozent Wasser. Dies bedeutet, daß die verwendeten wäßrigen Salzlösungen zunächst aufgeheizt werden müssen und überschüssiges Wasser verdampft werden muß, was erhebliche Mengen an Energie bedarf, und daß erst dann die eigentliche
20 Kondensation durchgeführt werden kann.

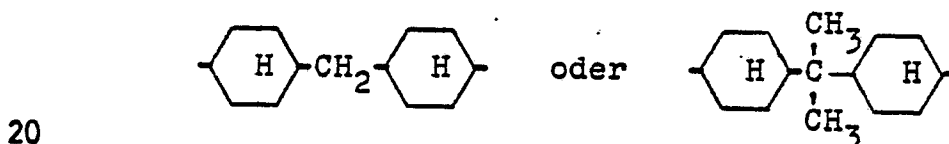
Es wurde auch schon versucht, diesen Nachteilen dadurch zu begegnen, indem man von geschmolzener Adipinsäure und flüssigem Hexamethyldiamin ausgeht, wie aus der GB-PS 1 018 655

Bk /ro

Und BE-PS 640 369 bekannt ist. Die Arbeitsweise mit geschmolzenen Ausgangsstoffen bringt erhebliche Probleme bei der Dosierung und bei der raschen Vermischung mit sich. Darüber hinaus neigt geschmolzene Adipinsäure zur Decarboxylierung
5 und Bildung von Adipinsäureanhydrid.

Es war deshalb die technische Aufgabe gestellt, bei der Herstellung von Polyamiden die Verdampfung großer Wassermengen zu vermeiden und andererseits die Dosierschwierigkeiten von
10 geschmolzenen flüssigen Ausgangsstoffen zu umgehen.

Diese Aufgabe wird gelöst in einem Verfahren zur Herstellung von Polyamiden durch Erhitzen von wäßrigen Lösungen von Salzen aus Alkandicarbonsäuren mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen
15 und Diaminen der Formel NH_2RNH_2 , in der R einen Alkylenrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeutet oder die Reste



bedeutet auf polyamidbildende Temperaturen unter erhöhtem Druck und Entfernen von Wasser, wobei man von 75 bis 90 gewichtsprozentigen wäßrigen Lösungen von Salzen aus Dicarbonsäuren und Diaminen ausgeht, die durch Neutralisation von
25 weniger konzentrierten Salzlösungen, die eine entsprechende Menge der jeweiligen Dicarbonsäure im Überschuß gelöst enthalten, mit den entsprechenden Diaminen erhalten wurden.

30 Das neue Verfahren hat den Vorteil, daß man wesentlich weniger Wasser bei der Polykondensation verdampfen muß, was den Vorteil kleinerer Vorrichtungen beinhaltet. Darüber hinaus ist es möglich, das Verfahren durch Ausnutzen der Neutralisationswärme energiesparender durchzuführen. Ferner ist
35 eine konzentrierte Lösung von solchen Salzen leichter zu handhaben im Vergleich zu geschmolzenen Ausgangsstoffen.

Im Hinblick auf die DT-OS 24 03 178, Seite 4, schien es nicht angezeigt, von sehr hoch konzentrierten Salzen aus Dicarbonsäuren und Diaminen auszugehen, da hierbei Schwierigkeiten, z.B. durch Abbau des Salzes zu erwarten waren.

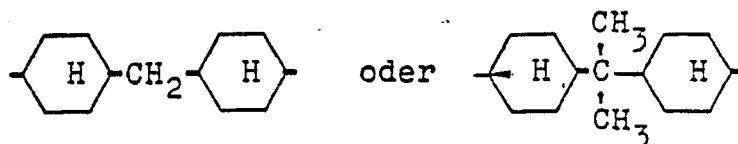
5

Als Ausgangsstoffe verwendet man Alkandicarbonsäuren mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen. Besonders geeignet sind α, ω -geradkettige Alkandicarbonsäuren der genannten Kohlenstoffzahl. Geeignete Dicarbonsäuren sind beispielsweise Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Dekandisäure oder Dodecandisäure. Besondere technische Bedeutung haben Adipinsäure, Sebazinsäure und Dodecandisäure erlangt.

10

Als Diamine verwendet man solche der Formel NH_2RNH_2 , in der R einen Alkylenrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen oder die Reste

15



20

bedeutet. Bevorzugt verwendet man Alkandiamine mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, insbesondere α, ω -geradkettige Alkandiamine. Geeignete Diamine sind beispielsweise Hexamethylen-diamin, Octamethylen-diamin, Decamethylen-diamin, Dodecamethylen-diamin, ferner 4,4'-Diaminodicyclohexylpropan-2,2 oder 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan. Besondere technische Bedeutung hat Hexamethylen-diamin erlangt.

25

Zunächst geht man von weniger konzentrierten wäßrigen Salzlösungen aus Dicarbonsäure und Diaminen aus. Solche Salzlösungen haben in der Regel einen Gehalt von 40 bis 65 Gewichtsprozent an den entsprechenden Salzen. Nach einer bevorzugten Arbeitsweise löst man in einer solchen Salzlösung zusätzlich Dicarbonsäure in einer Menge, die erforderlich ist,

35

um die gewünschte Endkonzentration an Salz zu erreichen. Die Lösung der Dicarbonsäure erfolgt vorteilhaft bei Temperaturen von 60 bis 110°C. Die so erhaltene freie Dicarbonsäuren enthaltende Salzlösung wird dann mit dem entsprechenden Diamin, vorteilhaft in geschmolzener Form, neutralisiert.

Nach einer anderen bevorzugten Arbeitsweise mischt man kristalline Dicarbonsäure mit einer wäßrigen Lösung von Diamin, wobei man jedoch die Dicarbonsäure im Überschuß verwendet. Hierdurch erhält man zunächst eine Salzlösung niedriger Konzentration, z.B. 40 bis 65 Gewichtsprozent, bezogen auf Salz und Wasser, die zusätzlich überschüssige Dicarbonsäure gelöst enthält. Hierbei hält man in der Regel Temperaturen von 60 bis 110°C ein. Die so erhaltene Lösung wird, wie oben beschrieben, dann mit flüssigem Diamin neutralisiert.

Die Neutralisation erfolgt z.B. in Mischstrecken, die Einbauten zur raschen Durchmischung enthalten, wobei man vorteilhaft zunächst nicht die gesamte zur Neutralisation notwendige Diaminmenge zugibt und erst nach einem ersten Mischvorgang und Ermittlung des pH-Wertes die EndEinstellung mit einer weiteren Diaminzugabe bewerkstelligt.

Als Neutralisation sei erfindungsgemäß die Erreichung des Äquivalenzpunktes für die jeweiligen Salze aus Diaminen und Dicarbonsäuren verstanden. Für Hexamethyldiammoniumadipat ist dies beispielsweise pH 7,62, für Hexamethyldiammoniumsebazat pH 7,5 (gemessen nach Verdünnung in 10 gewichtsprozentiger wäßriger Lösung bei 25°C). Es versteht sich, daß man den Dicarbonsäuremengen äquivalente Mengen an Diaminen, gegebenenfalls in geringem Überschuß, z.B. bis 1 Molprozent zum Ausgleich von Diaminverlusten bei der Kondensation, zusetzt.

Zweckmäßig führt man die Neutralisation unter Ausschluß von molekularem Sauerstoff, z.B. unter Inertgas, durch.

5 Durch die bei der Neutralisation freiwerdende Wärme erhitzt sich das Reaktionsgemisch. Vorteilhaft hält man Endtemperaturen bei der Neutralisation von 140 bis 210°C, insbesondere 170 bis 200°C ein. In der Regel wird die Neutralisation unter erhöhtem Druck, z.B. 2 bis 15 bar, durchgeführt.

10 Die so erhaltenen Salzlösungen aus Dicarbonsäuren und Diaminen sollen einen Gehalt von 75 bis 90 Gewichtsprozent haben. Besonders bevorzugt wird ein Gehalt von 80 bis 85 Gewichtsprozent an den jeweiligen Salzen. Besondere Bedeutung haben Salzlösungen von Hexamethyldiammoniumadipat der ge-
15 nannten Konzentration erlangt.

Die so hergestellten hochkonzentrierten Salzlösungen aus Dicarbonsäuren und Diaminen werden in an sich bekannter Weise zu Polyamiden kondensiert. Die Kondensation erfolgt
20 in der Regel bei Temperaturen von 240 bis 300°C. Besonders bevorzugt werden Temperaturen von 260 bis 290°C angewandt. Im allgemeinen wendet man hierbei Drücke bis zu 100 bar an, insbesondere haben sich Drücke von 20 bis 80 bar bewährt. Während der Kondensation wird das noch mit der Salzlösung
25 eingebrachte Wasser, sowie das bei der Kondensation entstehende Wasser entfernt. Dies kann z.B. so geschehen, daß das Wasser während der Kondensation stufenweise abgetrennt wird. Es ist aber auch möglich, insbesondere bei kontinuierlichen Verfahren, das Wasser nach der Kondensation in
30 der Endstufe abzutrennen.

Zusätzlich können Regler, wie niedere Fettsäuren, Stabilisatoren, Antistatikmittel und Mattierungsmittel vor, während oder nach der Kondensation zugegeben werden.

35

Das Kondensationsverfahren kann diskontinuierlich durchgeführt werden. Vorteilhaft wendet man jedoch kontinuierliche Arbeitsweisen an. Geeignete Arbeitsweisen werden beispielsweise beschrieben in der DT-AS 14 95 087, GB-PS 1 195 151,
5 DT-PS 10 60 139 und GB-PS 674 oder DT-OS 24 17 003.

Polyamide, die nach dem Verfahren der Erfindung hergestellt werden, eignen sich zur Erzeugung geformter Gebilde aus der Schmelze, wie Fäden, Fasern, Formteilen, Platten oder Über-
10 zügen.

Das Verfahren nach der Erfindung sei an folgendem Beispiel veranschaulicht.

15 Beispiel

5250 g AH-Salz (Hexamethyldiammoniumadipat) wurden in einem 40-l-Rührautoklaven in 3450 g Wasser unter Erwärmen auf 95°C gelöst. Zu der so erhaltenen 60,3 prozentigen AH-Salz-
20 -Lösung wurden 8025 g feste Adipinsäure allmählich unter Rühren bei 90 - 95°C zugegeben und gelöst. Der Autoklav wurde mit Stickstoff gespült und verschlossen. Der Inhalt wurde auf 100°C erhitzt, wobei sich ein Druck von 2 bar einstellte (alle Druckangaben sind Absolutwerte). 6375 g ge-
25 schmolzenes Hexamethyldiamin von 100°C wurden aus einem Zulaufgefäß mit Stickstoffdruck innerhalb von 2 Minuten bei laufendem Rührer in den Autoklaven gedrückt. In der so erhaltenen 85 prozentigen AH-Salz-Lösung stieg die Temperatur durch die freiwerdende Neutralisationswärme an und erreichte
30 2 Minuten nach Zugabe des Hexamethyldiamins 162°C. Während der Zugabe des Hexamethyldiamins stieg der Druck vorübergehend auf 4 bar und fiel bis zum Ende der Zugabe auf 3 bar.

Die AH-Salz-Lösung wurde ohne vorherige Abkühlung polykon-
densiert. Sie wurde innerhalb von 3 1/2 Stunden auf 275°C
erhitzt, wobei der Druck durch Abblasen von Wasserdampf auf
19 bar gehalten wurde. Nach Erreichen von 275°C wurde in-
5 nerhalb von 1 Stunde auf Normaldruck entspannt und 1 Stunde
bei 275°C nachkondensiert. Das Produkt wurde mit Stickstoff-
druck aus dem Autoklaven herausgedrückt, wobei der Schmelze-
strang in einem Wasserbad abgekühlt und granuliert wurde.
Das erhaltene Polyamid 6,6 hatte eine relative Viskosität
10 von 2,54, gemessen in 1 prozentiger Lösung in 96 prozenti-
ger Schwefelsäure, und einen Gehalt an sauren Gruppen von
54 mÄq/kg und an basischen Gruppen von 76 mÄq/kg.

In analoger Weise erhält man Polyamid 6,9 und Polyamid 10,6.

15

20

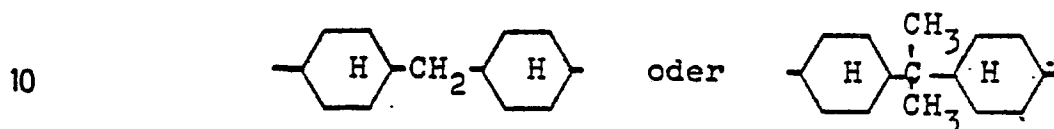
25

30

35

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyamiden durch Erhitzen von wäßrigen Lösungen von Salzen aus Alkandicarbonsäuren mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen und Diaminen der Formel NH_2RNH_2 , in der R einen Alkylenrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeutet oder die Reste



bezeichnet auf polyamidbildende Temperaturen unter erhöhtem Druck und Entfernen von Wasser, dadurch gekennzeichnet, daß man von 75 bis 90 gewichtsprozentigen wäßrigen Lösungen von Salzen aus Dicarbonsäuren und Diaminen ausgeht, die durch Neutralisation von weniger konzentrierten Salzlösungen, die eine entsprechende Menge der jeweiligen Dicarbonsäure im Überschuß gelöst enthalten, mit den entsprechenden Diaminen erhalten wurden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet; daß man bei deren Neutralisation Endtemperaturen von 140 bis 210°C einhält.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Neutralisation unter erhöhtem Druck durchführt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man von Lösungen ausgeht, die durch Lösen der entsprechenden Menge an Dicarbonsäure in einer wäßrigen Salzlösung geringere Konzentration und Neutralisieren mit flüssigem Diamin erhalten wurden.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man von Salzlösungen ausgeht, die durch Mischen von festen Dicarbonsäuren mit einem wäßrigen Diamin im Unterschuß und anschließende Neutralisation der so erhaltenen überschüssige Dicarbonsäure enthaltenden Salzlösung mit geschmolzenem Diamin erhalten wurden.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man von 80 bis 85 gewichtsprozentigen wäßrigen Salzlösungen ausgeht.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Salzlösungen ohne Abführen der Neutralisationswärme der Kondensation zugeführt werden.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Neutralisationswärme zum Lösen von Dicarbonsäuren in wäßrigen Salzlösungen verwendet.

25

30

35



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ¹)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	GB - A - 1 442 033 (DU PONT) * Seite 1, Zeilen 36-70; Beispiel * -----	1	C 08 G 69/28
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ²)
			C 08 G 69/28
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung. D: In der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
☒	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche		Prüfer
Recherchenort	06.02.1979		TRON