

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 000 157
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 78100175.5

(51) Int. Cl.²: **C 07 C 55/02**, C 08 G 69/28,
C 07 C 55/14, C 07 C 51/52

(22) Anmeldetag: 16.06.78

(30) Priorität: 27.06.77 DE 2728817

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.01.79 Patentblatt 79/1

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GE 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)

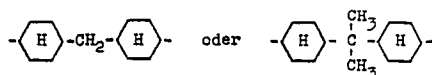
(72) Erfinder: **Matthies, Paul, Dr.**,
Tuebnerstrasse 59,
D-6900 Heidelberg (DE)

(72) Erfinder: **Pilz, Georg**,
Ahornweg 4,
D-6730 Neustadt 19 (DE)

(72) Erfinder: **Rotzoll, Rudi-Heinz, Dr.**,
Donnersbergstrasse 8,
D-6703 Limburgerhof (DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von hochkonzentrierten wässrigen Lösungen von Dicarbonsäurediaminsalzen und Polyamidpräkondensaten und deren Verwendung.

(57) Herstellung von hochkonzentrierten wässrigen Lösungen von Salzen aus Dicarbonsäuren und Diaminen sowie Polyamidpräkondensaten durch Umsetzen von Alkandicarbonsäuren mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen und Diaminen der Formel NH_2RNH_2 , in der R einen Alkylrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen oder die Reste



EP 0 000 157 A1

bezeichnet, wobei man wässrige Salzlösungen aus Dicarbonsäuren und Diaminen geringerer Konzentration, die eine entsprechende Menge der jeweiligen Dicarbonsäure im Überschuß gelöst enthalten, mit dem jeweiligen geschmolzenen Diamin in äquivalenten Mengen; bezogen auf die gelöste Dicarbonsäure, umsetzt, mit der Maßgabe, daß die Umsetzung unter erhöhtem Druck durchgeführt wird und eine Endtemperatur von 140 bis 210°C bei der Umsetzung eingehalten wird.

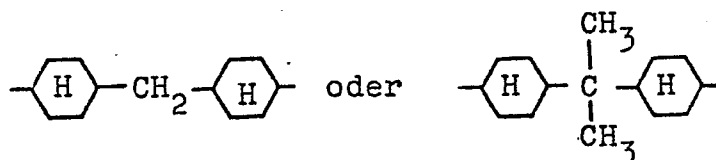
Die hergestellten Lösungen werden zur Erzeugung von Polyamiden verwendet.

BASF Aktiengesellschaft

O.Z.0050/032652

Verfahren zur Herstellung von hochkonzentrierten wäßrigen
 Lösungen von Dicarbonsäurediaminsalzen und Polyamidpräkon-
 densaten und deren Verwendung

- 5 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung
 von hochkonzentrierten wäßrigen Lösungen von Salzen aus Di-
 carbonsäuren und Diaminen sowie Polyamidpräkondensaten durch
 Umsetzen von Alkandicarbonsäuren mit 6 bis 12 Kohlenstoffat-
 10 tomen und Diaminen mit der Formel $\text{NH}_2\text{R NH}_2$, in der R einen
 Alkylenrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen bezeichnet oder
 die Reste



- 15 bedeuten.

- Bei der in der Technik wohl bekannten Herstellung von Poly-
 amiden aus Dicarbonsäuren und Diaminen geht man in der Re-
 gel von wäßrigen Salzlösungen aus Dicarbonsäuren und Diami-
 20 nen aus. Wie aus der GB-PS 674 954, der DT-PS 1 060 139 und
 der DT-AS 11 58 257 bekannt ist, geht man hierbei im allge-
 meinen von 45 bis 70 gewichtsprozentigen Salzlösungen aus.
 Vor der eigentlichen Polykondensation ist es jedoch erforder-
 25 lich, aus den Salzlösungen das überschüssige Wasser zum
 großen Teil zu entfernen. Dies hat den Nachteil, daß man

Bk/ro

L

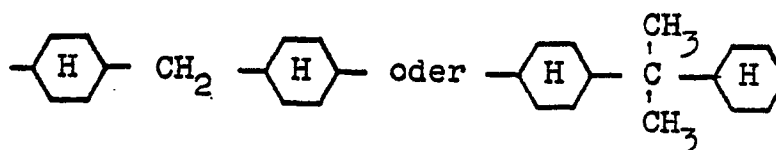
große Flüssigkeitsmengen bewegen muß und darüber hinaus erhebliche Mengen an Energie verbraucht, um das Wasser zu entfernen.

- 5 Um überflüssige Mengen an Wasser zu vermeiden, wurde auch schon versucht, direkt von den flüssigen Ausgangsstoffen z.B. geschmolzener Adipinsäure und geschmolzenem Hexamethylendiamin bei der Polyamidherstellung auszugehen. Solche Verfahren sind beispielsweise aus der GB-PS 1 018 653 und
10 BE-PS 640 369 bekannt. Abgesehen davon, daß sich geschmolzene Adipinsäure verändert, z.B. durch Decarboxylierung und Anhydridbildung, treten erhebliche Probleme bei der genauen Dosierung der Ausgangsstoffe auf. Dies gilt umso mehr als eine genaue Dosierung erforderlich ist, um äquivalente
15 Verhältnisse einzuhalten.

- Aus der DT-OS 24 03 178 ist auch schon bekannt, kristalline Salze aus Dicarbonsäuren und Diaminen herzustellen, indem man Dicarbonsäure enthaltende Salzlösungen mit dem jeweiligen Diamin neutralisiert. Hierbei sollten jedoch Temperaturen von 80°C nicht überschritten werden.
20

- Es war die technische Aufgabe gestellt, Ausgangslösungen für die Herstellung von Polyamiden aus Dicarbonsäuren und
25 Diaminen zur Verfügung zu stellen, die leicht handhabbar sind und möglichst wenig Wasser enthalten und die in den Ausgangslösungen enthaltene Wärmeenergie nutzbar zu machen.

- Diese Aufgabe wird gelöst in einem Verfahren zur Herstellung
30 von hochkonzentrierten wäßrigen Lösungen von Salzen aus Dicarbonsäuren und Diaminen sowie Polyamidpräkondensaten durch Umsetzen von Alkandicarbonsäuren mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen und Diaminen der Formel NH_2RNH_2 , in der R einen Alkylenrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen oder die Reste
35



5

bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß man wäßrige Salzlösungen aus Dicarbonsäuren und Diaminen geringerer Konzentration, die eine entsprechende Menge der jeweiligen Dicarbonsäure in Überschuß gelöst enthalten, mit dem jeweiligen geschmolzenen Diamin in äquivalenten Mengen bezogen auf gelöste Dicarbonsäure umsetzt, mit der Maßgabe, daß die Umsetzung unter erhöhtem Druck durchgeführt und eine Endtemperatur von 140 bis 210°C bei der Umsetzung eingehalten wird.

15

Das neue Verfahren hat den Vorteil, daß man unmittelbar zu hochkonzentrierten wäßrigen Ausgangslösungen für die Polyamidherstellung gelangt, die nicht mehr weiter konzentriert werden müssen. Weiter hat das neue Verfahren den Vorteil, daß man Ausgangslösungen erhält, in denen die enthaltene Neutralisationswärme für die Polykondensation genutzt wird. Schließlich hat das neue Verfahren den Vorteil, daß die Dosierung der Ausgangsstoffe und deren Vermischung einfach zu bewerkstelligen ist.

25

Im Hinblick auf die DT-OS 2 403 178 war es nicht angezeigt, bei der Neutralisation von Dicarbonsäuren mit Diaminen Temperaturen von 80°C zu überschreiten, da bei höheren Temperaturen für die Polykondensation unbrauchbare Produkte zu erwarten waren.

30

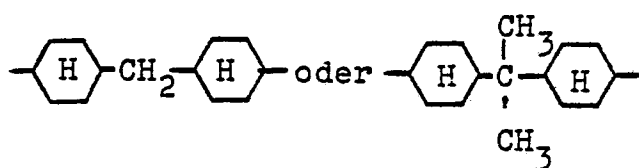
Erfindungsgemäß geht man von Alkandicarbonsäuren mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen aus. Bevorzugt verwendet man geradkettige α - ω -Dicarbonsäuren der genannten Kohlenstoffzahl. Geeignete Dicarbonsäuren sind beispielsweise Adipinsäure,

35

Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dekandisäure und Dodecandisäure. Besondere technische Bedeutung haben Adipinsäure und Sebacinsäure erlangt.

- 5 Ferner geht man von Diaminen der Formel NH_2RNH_2 aus, in der R einen Alkylenrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen oder die Reste

10



- bezeichnet. Besonders bevorzugt verwendet man geradkettige α - ω -Alkandiamine mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen. Geeignete Diamine sind beispielsweise Hexamethyldiamin. Octamethyldiamin, Decamethyldiamin, Dodekamethyldiamin, Bis(4-aminocyclohexyl)methan oder Bis(4-amino-cyclohexyl)propan-2,2. Besondere technische Bedeutung hat Hexamethyldiamin erlangt. Demzufolge sind auch Lösungen von Salzen und Polyamidpräkondensaten, die sich von Adipinsäure oder Sebacinsäure und Hexamethyldiamin ableiten, bevorzugte Verfahrensprodukte
- 15
20

- Man geht zunächst von einer wäßrigen Salzlösung aus Dicarbonsäuren und Diaminen geringerer Konzentration aus, die eine entsprechende Menge der jeweiligen Dicarbonsäure im Überschuß gelöst enthält. Vorteilhaft verwendet man Lösungen, die 40 bis 65 Gewichtsprozent, insbesondere 50 bis 65 Gewichtsprozent an den jeweiligen Salzen, bezogen auf die Summe von Salz und Wasser, enthalten. Die Menge an gelöster Dicarbonsäure richtet sich nach der gewünschten Endkonzentration der herzustellenden hochkonzentrierten wäßrigen Lösungen.
- 25
30

35

Nach einer bevorzugten Ausführungsform löst man in einer Salzlösung geringerer Konzentration feste Dicarbonsäure auf. Hierbei hält man in der Regel Temperaturen von 60 bis 110°C ein. So erhaltene freie Dicarbonsäure enthaltende Salzlösung wird dann mit geschmolzenem Diamin in äquivalenten Mengen bezogen auf die gelöste Dicarbonsäure umgesetzt. Vorteilhaft achtet man darauf, daß man den pH-Wert für den Äquivalenzpunkt des jeweils herzustellen-
den Salzes einhält. Beispielsweise ist der Äquivalenzpunkt für Hexymethyldiammoniumadipat pH 7,62 und für Hexamethyldiammoniumsebacat pH 7,5 gemessen in 10 prozentiger wäßriger Lösung bei 25°C. Vorteilhaft führt man die Umsetzung in einer Mischstrecke durch, wobei man zunächst einen geringen Unterschuß an geschmolzenem Diamin zugibt und dann die präzise Einstellung durch eine weitere Zugabe vom geschmolzenen Diamin durchführt. Um den bei der Polykondensation eintretenden Verlust an Diaminen auszugleichen, verwendet man Diamine in der Regel im Überschuß z.B. bis 1,5 Molprozent.

Nach einer anderen bevorzugten Ausführungsform löst man zunächst feste Dicarbonsäure in einer wäßrigen Lösung von Diamin im Unterschuß. Hierbei erhält man eine Salzlösung aus Dicarbonsäure und Diamin, die eine überschüssige Menge an Dicarbonsäure gelöst enthält. Es versteht sich, daß man die Mengenverhältnisse so wählt, daß man eine Salzlösung der vorgenannten Konzentration erhält und die überschüssige Menge an Dicarbonsäure der gewünschten Endkonzentration der wäßrigen Lösung entspricht. Das Lösen der Dicarbonsäure erfolgt vorteilhaft bei Temperaturen von 60 bis 110°C, wobei man in der Regel atmosphärischen Druck einhält. Die so erhaltene freie Dicarbonsäure enthaltende Salzlösung wird dann mit geschmolzenem Diamin in äquivalenten Mengen bezogen auf gelöste Di-

Dicarbonsäure umgesetzt. Diese Umsetzung erfolgt vorteilhaft wie bei der vorgenannten Arbeitsweise beschrieben.

Es ist ein wesentliches Merkmal der Erfindung, daß die Umsetzung der gelösten Dicarbonsäure mit geschmolzenem Diamin unter erhöhtem Druck durchgeführt wird. Vorteilhaft erhält man Drücke von 2 bis 15 bar ein. Ein entsprechender Druck stellt sich durch den autogenen Druck von selbst ein und kann noch durch geringe Stickstoffzugaben erhöht werden, um ein Sieden der Lösung zu verhindern. Ferner ist es ein wesentliches Merkmal der Erfindung, daß man bei der Neutralisation eine Endtemperatur von 140 bis 210°C einhält. Besonders bevorzugt wird eine Temperatur von 160 bis 200°C.

15

So erhaltene wäßrige Lösungen enthalten Salze aus Dicarbonsäuren und Diaminen. Sie können durch beginnende Polykondensation auch Polyamidpräkondensate enthalten. Der Umsatz der Amino- und Carboxylgruppen kann bis zu 50 % oder 20 bis 45 % betragen.

Vorteilhaft haben die gezeugten wäßrigen Lösungen einen Gehalt von 70 bis 90 Gewichtsprozent, insbesondere 80 bis 90 Gewichtsprozent an Salzen aus Dicarbonsäuren und Diaminen und Polyamidpräkondensaten.

Entsprechend gemäß hergestellte hochkonzentrierte wäßrige Lösungen von Salzen und Polyamidpräkondensaten, die sich von Dicarbonsäuren und Diaminen ableiten eignen sich in hervorragender Weise zur Herstellung von Polyamiden durch Kondensation. Die Kondensation kann absatzweise oder kontinuierlich durchgeführt werden. Geeignete Kondensationsverfahren werden beispielsweise beschrieben in der DE-AS 14 95 087, GB-PS 1 159 151, GB-PS 674 954 oder DE-PS 1 060 139 und DT-OS 24 17 003. Besonders vorteilhaft

Ist es, die erfindungsgemäßen wäßrigen Lösungen für die Kondensation zu verwenden, ohne vorher die Neutralisationswärme abzuführen. Unbeachtlich sind in diesem Zusammenhang apparativ bedingte Wärmeverluste.

5

Es ist auch möglich, einen Teil der Neutralisationswärme zum Lösen der Dicarbonsäuren in den Salzlösungen geringerer Konzentration zu verwenden.

- 10 Polyamide, die aus den erfindungsgemäßen Lösungen hergestellt werden, eignen sich zur Erzeugung von aus der Schmelze geformten Massen, wie Fäden, Fasern, Formteile, Platten oder Überzügen.
- 15 Das Verfahren nach der Erfindung sei in folgenden Beispielen veranschaulicht.

Beispiel 1

- 20 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-Lösung wurden 8025 g feste Adipinsäure allmählich unter Rühren bei 90 bis 95°C zugegeben und gelöst. Der Autoklav
- 25 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 geschmolzenes Hexamethyldiamin von 100°C wurde aus einem Zulaufgefäß mit Stickstoffdruck innerhalb von 2 Minuten bei
- 30 laufendem Rührer in den Autoklaven gedrückt. In der so erhaltenen 85 gewichtsprozentigen AH-Salz-Lösung stieg die Temperatur durch die freiwerdende Neutralisationswärme an und erreichte 2 Minuten nach Zugabe des Hexamethyldiamins

35

162°C. Während der Zugabe des Hexamethyldiamins stieg der Druck vorübergehend auf 4 bar und fiel bis zum Ende der Zugabe auf 3 bar.

- 5 In analoger Weise erhält man Nylon 6,9 und Nylon 10,6 Salzlösungen.

Beispiel 2

- 10 Das Beispiel zeigt die Ausnutzung eines Teils der Neutralisationswärme zum Lösen der Dicarbonsäure.

In einem Glaskolben mit Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Tropftrichter wurden 292 g feste Adipinsäure bei 20°C
15 vorgelegt.

- Der Kolben wurde in ein als Schutzheizung wirkendes Wasserbad von 75°C eingetaucht; sofort danach wurde eine im Tropftrichter auf 90°C gehaltene Lösung von 75 g Hexamethyldiamin in 92 g Wasser innerhalb von 20 Sekunden unter Rühren
20 zugegeben. Nach 2 Minuten war eine klare Lösung entstanden, deren Temperatur 69°C betrug. Die Zusammensetzung der Lösung war 37 % AH-Salz, 43 % Adipinsäure und 20 % Wasser. Die weitere Umsetzung erfolgte analog Beispiel 1.

25

Beispiel 3

- Die im Beispiel 1 erhaltene AH-Salz-Lösung wurde ohne Abkühlen der Lösung polykondensiert. Sie wurde innerhalb
30 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 innerhalb von 1 Stunde auf Normaldruck entspannt und 1 Stunde bis 275°C nachkondensiert. Das Produkt wurde mit Stickstoffdruck aus dem Autoklaven
35 herausgedruckt, wobei der Schmelzstrang in einem Wasser-

bad abgekühlt und granuliert wurde. Das erhaltene Polyamid 66 hatte eine relative Viskosität von 2,54, gemessen in 1 prozentiger Lösung in 96 prozentiger Schwefelsäure, und einen Gehalt an sauren Gruppen von 54 mÄq/kg und an
5 basischen Gruppen von 76 mÄq/kg.

10

15

20

25

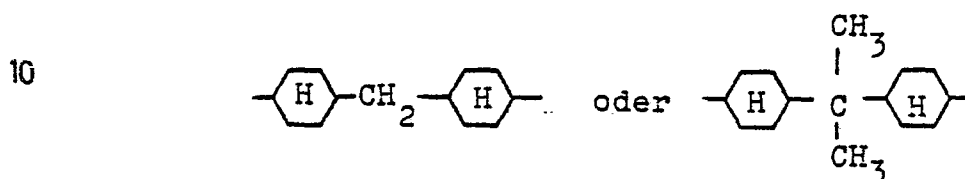
30

35



Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von hochkonzentrierten wäßrigen Lösungen von Salzen aus Dicarbonsäuren und Diaminen sowie Polyamidpräkondensaten durch Umsetzen von Alkandicarbonsäuren mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen und Diaminen der Formel NH_2RNH_2 , in der R einen Alkylenrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen oder die Reste



bezeichnet, dadurch gekennzeichnet, daß man wäßrige Salzlösungen aus Dicarbonsäuren und Diaminen geringerer Konzentration, die eine entsprechende Menge der jeweiligen Dicarbonsäure im Überschuß gelöst enthalten mit dem jeweiligen geschmolzenen Diamin in äquivalenten Mengen bezogen auf die gelöste Dicarbonsäure umgesetzt, mit der Maßgabe, daß die Umsetzung unter erhöhtem Druck durchgeführt wird und eine Endtemperatur von 140 bis 210°C bei der Umsetzung eingehalten wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Druck von 2 bis 15 bar einhält.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Endtemperatur von 160 bis 200°C einhält.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Dicarbonsäure in einer wäßrigen Salzlösung aus Dicarbonsäuren und Diaminen löst und mit geschmolzenem Diamin umsetzt.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man feste Dicarbonsäure mit wäßrigem Diamin im Unterschluß mischt und die so erhaltene Salzlösung geringerer Konzentration die Dicarbonsäure gelöst enthält, mit geschmolzenem Diamin umsetzt.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrigen Salzlösungen aus Dicarbonsäuren und Diaminen geringerer Konzentration einen Gehalt von 40 bis 65 Gewichtsprozent haben.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Teil der Neutralisationswärme zum Lösen der Dicarbonsäure benutzt.
8. Verwendung von hochkonzentrierten wäßrigen Lösungen von Salzen und Polyamidpräkondensaten, die sich von Alkandicarbonsäure mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen und Diaminen der Formel NH_2RNH_2 , in der R einen Alkylenrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen oder die Reste
- The diagram shows two chemical structures separated by the word 'oder' (or). The first structure is 1,4-bis(hexamethylene)benzene, represented as a central benzene ring with two hexamethylene chains (-CH₂)₆- attached at the para positions. The second structure is 1,4-bis(isopropylphenylene), represented as two benzene rings connected at their para positions by a central carbon atom. This central carbon atom is also bonded to two methyl groups (CH₃).
- bezeichnen, ableiten zur Herstellung von Polyamiden durch Kondensation.
9. Verwendung von hochkonzentrierten wäßrigen Lösungen von Salzen und Polyamidpräkondensaten nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösungen ohne vorherige Abführung der Neutralisationswärme der Kondensation zugeführt werden.

72



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 2)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	US - A - 3 402 152 (BRIGNAC et al.) * Patentansprüche 1,3-6,8; Spalte 1, Zeile 56-72; Spalte 2, Zeile 6-21; Spalte 4; Zeile 22-26 *	1-3,6,8,9	C 07 C 55/02 C 07 C 55/14 C 07 C 51/52 C 08 G 69/28
A	GB - A - 898 339 (VEREINIGTE GLANZ-STOFF-FABRIKEN) * Patentanspruch 1; Seite 2, Zeile 47-56 *	1,3	
A	GB - A - 543 843 (E.I.DU PONT DE NEMOURS) * Seite 4, Zeile 36-49 *	1,3	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 2) C 07 C 55/02 C 07 C 51/52 C 08 G 69/28 C 07 C 55/10 C 07 C 55/12 C 07 C 55/14 C 07 C 55/16 C 07 C 55/18 C 07 C 55/20
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: mchtschriftliche 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	
Den Haag	26-09-1978	KLAG	