



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Organización CSA Ltda

Delegatura de propiedad Industrial
División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No.

0-517

54. TÍTULO Un método para reducción de contenido
de extractos de poliacrílica mediante la
polimerización de lactamas
Nuevo tubo foto No 42

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL C08 G 69/18

71. SOLICITANTE BASF Aktiengesellschaft.

DOMICILIO LUDWIGSHAFEN, Alemania.

74. APODERADO Emilio Ferrero
Código No 1092

22. BOGOTÁ, D. C.,

00 0113

CAVELIER

ABOGADOS

WEB SITE: www.cavelier-abogados.com
E-MAIL: cavelier@colomsat.net.co

EDIFICIO SISKI
CARRERA 4 No. 72 - 35
BOGOTA 8, COLOMBIA

TELEFONO: (57) (1) 347-3611
TELEFAX: (57) (1) 217-9211 (57) (1) 310-4995

Señora Jefe de la
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
E. S.

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicacion : 00001517 00000001 Folios: 27
Fecha (AMD): 2000-04-07 17:02:15
Tramite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 329 COMPLEMEN
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

TRAMITE: 02 - EVENTO: 01 - ACTUACION: 09

Referencia : Expediente No. 00.001.517
Solicitante : **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**
Asunto : Solicitud de patente para: **UN METODO
PARA REDUCCION DE CONTENIDO DE
EXTRAIBLES DE POLIAMIDA MEDIANTE LA
POLIMERIZACION DE LACTAMAS.**
Fecha de solicitud : 13 de enero de 2000

1. Yo, Emilio FERRERO, obrando como apoderado de la solicitud en referencia, atentamente, presento con este escrito copia certificada de la solicitud de patente alemana número 199 01 013.7 del 13 de enero de 1999 junto con la respectiva traducción de su descripción, reivindicaciones y certificaciones, de la cual se reclama prioridad en esta solicitud de patente.

2. Ruego a la Señora Jefe se sirva aceptar este escrito con sus anexos, y se continúe con el trámite de la solicitud.

Bogotá, -
Señora Jefe,



EMILIO FERRERO
T.P.A. No. 31.929

COLO: 0361-801-176-5
RCB/MRM- Id-2328



Bescheinigung

Die BASF Aktiengesellschaft in Ludwigshafen/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Verwendung von Heterogenkatalysatoren in Verfahren zur
Herstellung von Polyamiden"

am 13. Januar 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole C 08 G und C 08 L der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 25. Januar 2000

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Aktenzeichen: 199 01 013.7

97
41

BASF Aktiengesellschaft

13. Januar 1999
NAE19980628 IB/SF/bl018

5

Verwendung von Heterogenkatalysatoren in Verfahren zur Herstellung von Polyamiden

10

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Metalloxiden als Heterogen-Katalysatoren in einem Verfahren zur Herstellung von Polyamiden durch Polymerisation von Lactamen.

- 15 Polyamide auf der Basis von ϵ -Caprolactam werden zur Herstellung von Fasern, Folien und Formteilen verwendet. Die hydrolytische Polymerisation von ϵ -Caprolactam, die zu den wichtigsten Verfahren zur Herstellung von Polyamid 6 gehört, verläuft jedoch nur unvollständig. Das Rohpolymerisat aus Caprolactam weist deshalb einen hohen Gehalt an ϵ -Caprolactam und niedermolekularen
- 20 Reaktionsprodukten (Oligomeren) auf. Da sowohl die Oligomere als auch das Caprolactam in Wasser löslich und extrahierbar sind, wird der Gehalt an niedermolekularen Bestandteilen auch als Extraktgehalt bezeichnet.

- Um eine Beeinträchtigung der Produktqualität und der Verarbeitungseigenschaften zum Beispiel während des Spritzguss- und des Extrusionsverfahrens oder während der Verspinnung auszuschließen, ist eine Verringerung des Extraktgehaltes notwendig.
- 25

- Üblicherweise erfolgt die hierzu erforderliche sogenannte Extraktion mit Hilfe von Wasser bei erhöhten Temperaturen, wie zum Beispiel in DE-A 2 501 348 beschrieben.
- 30

42
54

Um die Ausbeute der Polymerisation zu erhöhen und um eine Umweltbelastung zu vermeiden, werden wässrige Extraktlösungen nicht als Abfall beseitigt, sondern wiederverwertet. Dazu werden sie zum Beispiel aufkonzentriert oder extrahiert, um enthaltenes Caprolactam in die Polymerisation zurückführen zu können.

Nicht zuletzt aufgrund der geringeren Löslichkeit von im Granulat enthaltenen Oligomeren und insbesondere von Dimeren müssen aufwendige Verfahrensschritte zur Extraktion mit hohem Energiebedarf eingesetzt werden, um Polyamide mit zufriedenstellender Qualität zu erhalten. In diesem Zusammenhang wurden Verfahren gefunden, bei denen Caprolactam bei der Extraktion von Polyamid 6 als Lösungsvermittler gegenüber den Oligomeren des Lactams eingesetzt wird. In DE-A-43 24 616 wird deshalb vorgeschlagen, dem Extraktionswasser zu Beginn der Extraktion monomeres Caprolactam zuzusetzen.

Bekannt sind auch Verfahren, bei denen der Extraktgehalt durch Verdampfung der Monomere und Oligomere aus dem Polymer verringert wird. In der DE-A-29 48 865 wird ein Verfahren zur Entmonomerisierung angegeben, in dem das Polymer in geschmolzenem Zustand und in Form dünner Schichten einem Vakuum unterworfen wird.

Sämtliche genannten Verfahren haben den Nachteil, daß zum Teil mehrstufige, kosten- und energieaufwendige Verfahrensschritte zur Entmonomerisierung und zur Aufarbeitung der Extraktionswässer notwendig sind.

Vorteilhaft ist daher die Herstellung von Polyamiden, die schon im unextrahierten Zustand einen abgesenkten Extraktgehalt und insbesondere Dimergehalt aufweisen, so daß der technische und der wirtschaftliche Aufwand zur Extraktion der niedermolekularen Bestandteile und zur Aufarbeitung der Extraktwässer verringert werden kann.

Die Aufgabe, die der vorliegenden Erfindung zugrunde liegt, ist dementsprechend die Herstellung von Polyamid, bei dem die Entstehung von Dimeren und höheren Oligomeren und der Verbleib von Monomeren in Polymeren eingeschränkt ist und die hergestellten Polyamide somit schon vor einer Extraktionsstufe einen geringen Extraktgehalt aufweisen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch Verwendung von Metalloxiden als Heterogen-Katalysatoren in einem Verfahren zur Herstellung von Polyamiden durch Polymerisation von Lactamen und gegebenenfalls weiteren polyamidbildenden Monomeren, bei dem die Metalloxide in einer Form eingesetzt werden, die die mechanische Abtrennung aus dem Reaktionsgemisch erlaubt, und im Verlauf oder nach Ende der Polymerisation aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden, zur Verringerung des Gehaltes an extrahierbaren Verbindungen im erhaltenen Polyamid.

Ein ähnliches Verfahren ist in der prioritätsälteren, nicht vorveröffentlichten DE-A-198 08 190 beschrieben.

Zur Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von extraktarmen Polyamiden werden ϵ -Caprolactam und gegebenenfalls andere polyamidbildende Monomere in Gegenwart von Metalloxiden, die nicht im Reaktionsgemisch verbleiben, bevorzugt kontinuierlich umgesetzt. Überraschenderweise gelingt mit dem Verfahren eine starke Verringerung des Gehalts an Dimeren, deren Extraktion aufgrund ihres Löslichkeitsverhaltens in Wasser besonders schwierig ist.

Der Vorteil der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß die Gesamtmenge an niedermolekularen Bestandteilen und insbesondere an Dimeren, die im anschließenden Extraktionsprozess vom Polymer abgetrennt werden müssen, vermindert wird. Hierdurch wird nicht nur die Verweildauer im Extraktor verkürzt und somit die Raum-Zeit-Ausbeute erhöht, sondern auch die aufzuarbeitende oder zu entsorgende Extraktmenge verringert. Insbesondere der Anfall von Dimeren, wie auch

Trimeren und Tetrameren kann vermindert werden, die bei der Abtrennung und Wiederverwendung kritischer sind als Monomere. Zudem können die Umsetzungszeiten vermindert werden.

- 5 Erfindungsgemäß wird eine wässrige Lactamlösung, die gegebenenfalls zusätzlich andere polyamidbildende Monomere enthält, mit einem Wassergehalt von 0,05 bis 20 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 10 Gew.-% und besonders bevorzugt mit einem Wassergehalt von 2 bis 6 Gew.-% diskontinuierlich oder bevorzugt kontinuierlich bei Temperaturen im Bereich von 180 bis 290°C in der (schmelze-) flüssigen
10 Phase umgesetzt. Gewünschtenfalls werden die Monomere vor dem Einleiten in die nachfolgenden Reaktionsstufen in einem Ansatzkessel aufgeschmolzen und mit Wasser vermischt.

- Als Metalloxid können bekannte Metalloxide wie Zirkonoxid, Aluminiumoxid,
15 Magnesiumoxid, Ceroxid, Lanthanoxid und bevorzugt Titanoxide wie auch Beta-Zeolithe und Schichtsilikate eingesetzt werden. Es wurde gefunden, daß auch Kieselgel und dotierte Metalloxide, wobei zum Beispiel Ruthenium, Kupfer oder Fluorid zur Dotierung eingesetzt werden, den Extraktgehalt deutlich verringern können. Bevorzugt werden Metalloxide eingesetzt, die Broensted-sauer sind. Beson-
20 ders bevorzugt ist Titandioxid in der sogenannten Anatas-Modifikation. Der Anatasanteil beträgt vorzugsweise mindestens 70, besonders bevorzugt mindestens 90 %, insbesondere 100 %. Erfindungsgemäß weisen die Metalloxid-Körper eine Form und Größe auf, die eine mechanische Abtrennung der Polymerschmelze vom Katalysator, beispielsweise durch Siebe und Filter, ermöglicht.
25 Vorgeschlagen wird der Katalysatoreinsatz in Strang-Granulat-Form oder als Beschichtung auf Füllkörpern.

- In einer anderen Ausführungsform wird das Lactam mit homogen gelösten sauren Cokatalysatoren oder einem Gemisch aus verschiedenen katalytisch wirkenden
30 Verbindungen in Gegenwart der oben genannten Heterogenkatalysatoren umgesetzt. Als Cokatalysatoren werden hierbei bevorzugt saure Katalysatoren, ausgewählt aus organischen Mono- oder Dicarbonsäuren, anorganischen Säuren, deren

Salzen oder Gemischen davon, wie die oben genannten Carbonsäuren, Terephthalsäure, Adipinsäure, Propionsäure und Isophthalsäure, oder sauerstoffhaltige Phosphorverbindungen, insbesondere Phosphorsäure, phosphorige Säure, hypophosphorige Säure, deren Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze und Ammoniumsalze, oder sauerstoffhaltige Schwefelverbindungen, insbesondere Schwefelsäure und schwefelige Säure eingesetzt.

Einstufiges Verfahren

- 10 Wird die Eduktmischung in einer Reaktionsstufe umgesetzt, so enthält diese bevorzugt in dem Bereich des Reaktors, in dem die Reaktionsmischung einphasigflüssig vorliegt, das Festbett bzw. die Schüttung aus Metalloxidkörpern. Damit ein hohes Molekulargewicht erreicht wird, sollten im Reaktor die Abscheidung von Wasser möglich und eine ausreichende Verweildauer gewährleistet sein.
- 15 Bevorzugt wird die Polymerisation in der einstufigen Ausführungsform aus diesem Grund in einem senkrecht von oben nach unten durchströmten Rohr, dem sogenannten VK-Rohr, durchgeführt, welches im oberen Teil eine Gasphase aufweist. Die Metalloxidkörper-Schüttungen werden bei dieser Ausführungsform von der schmelzefflüssigen Phase durchströmt. Die Reaktionstemperaturen werden
- 20 im Bereich zwischen 180°C und 270°C, bevorzugt zwischen 190°C und 250°C und besonders bevorzugt zwischen 200 und 230°C eingestellt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform weist das VK-Rohr einen kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Temperaturgradienten auf, wobei die Temperatur bevorzugt von 180°C bis 250°C im oberen Teil des Strömungsrohres auf 240°C bis 280°C
- 25 vor dem Austrag im unteren Teil des Strömungsrohres ansteigt.

Zweistufiges Verfahren

- Bevorzugt wird die Polymerisation in mindestens zwei Reaktionsstufen durchgeführt, wobei in der ersten Stufe unter einem erhöhten Druck gearbeitet wird und in
- 30 der zweiten die Abtrennung einer Gasphase, die Kondensationsprodukte wie Was-

ser enthält, erfolgt. Die Metalloxid-Körper können erfindungsgemäß in allen Stufen, jedoch besonders bevorzugt in der ersten Stufe eingesetzt werden.

Stufe 1

5

Vorzugsweise wird der Druck in der ersten Verfahrensstufe so eingestellt, daß das Reaktionsgemisch einphasig-flüssig vorliegt. Die Reaktionsmischung hat eine Massetemperatur von allgemein 180°C bis 290°C, vorzugsweise von 190°C bis 250°C und besonders bevorzugt von 200°C bis 230°C. Die Verweildauer beträgt
10 allgemein 10 min bis 10 Stunden, bevorzugt 0,5 bis 8 Stunden und besonders bevorzugt 1 bis 4 Stunden.

Stufe 2

15 In der zweiten Stufe wird der Druck so gewählt, daß eine flüssige Phase, welche das Polymer enthält, und eine gasförmige Phase vorliegen. Der Druck liegt hier vorzugsweise im Bereich zwischen 0,01 und 10×10^5 Pa. Die Massetemperatur der Reaktionsmischung beträgt allgemein 220°C bis 290°C, bevorzugt 230°C bis 270°C und besonders bevorzugt 240°C bis 260°C bei Einsatz eines Katalysators.

20

Die Abtrennung der Gasphase kann durch den Einsatz von gerührten oder unge-
rührten Abscheidekesseln oder Kesselkaskaden sowie durch den Einsatz von Ver-
dampferapparaten erfolgen, zum Beispiel durch Umlaufverdampfer oder Dünnschichtverdampfer, wie durch Filmextruder oder durch Ringscheibenreaktoren,
25 die eine vergrößerte Phasengrenzfläche garantieren. Gegebenenfalls ist ein Umpumpen der Reaktionsmischung bzw. der Einsatz eines Schlaufenreaktors notwendig, um die Phasengrenzfläche zu vergrößern. Des weiteren kann die Abtrennung der Gasphase durch die Zugabe von Wasserdampf oder Inertgas in die flüssige Phase gefördert werden. Wird in der zweiten Stufe ebenfalls ein heterogener
30 Katalysator eingesetzt, so liegt dieser bevorzugt als Schüttung – in diesem Fall sollte auf den Einbau von dynamischen Mischelementen verzichtet werden – oder als Beschichtung von Reaktor-Einbauten vor. Ist der Polymerisationsgrad ausrei-

chend, so kann die erhaltene Polymerschmelze aus der zweiten Stufe beispielsweise mit Hilfe einer Zahnradpumpe ausgetragen, in einem Wasserbad abgekühlt und in anschließenden, dem Fachmann bekannten Verfahrensschritten, zum Beispiel durch Extrusion, Extraktion, Pigmentierung, Temperung usw. weiterverarbeitet werden.

Die Verweildauer in Reaktionsstufe 2 hängt vom Wassergehalt der Mischung, von der Reaktionstemperatur und dem Reaktordruck sowie vom gewünschten Polymerisationsgrad des Produktes am Ende der Reaktionszeit ab. Sie beträgt allgemein zwischen 0,1 und 15 Stunden, bevorzugt zwischen 0,5 und 8 Stunden und besonders bevorzugt zwischen 1 und 4 Stunden. Die Massetemperatur der Reaktionsmischung beträgt allgemein 230°C bis 300°C, bevorzugt 240°C bis 280°C und besonders bevorzugt 250°C bis 270°C ohne Einsatz eines Katalysators.

15 Dreistufiges Verfahren

Die dreistufige erfindungsgemäße Ausführungsform weist neben den vorstehend beschriebenen Stufen des zweistufigen Verfahrens einen weiteren Reaktor auf, der bevorzugt ohne Metalloxidschüttung betrieben wird.

20

Abhängig von den gewünschten Produkteigenschaften liegt das Reaktionsgemisch in dieser Stufe einphasig-flüssig oder zweiphasig gasförmig-flüssig vor:

Ist das Molekulargewicht der Polymerschmelze, die aus der zweiten Stufe ausgetragen wird, ausreichend hoch, so kann beispielsweise ein Strömungsrohr eingesetzt werden, in dem die Reaktionsmischung einphasig-flüssig vorliegt und in dem mit Hilfe von statischen Mischern Kettenregler, Zusatz- und Füllstoffe, Stabilisatoren oder andere Additive und Pigmente zugesetzt werden. Soll das Molekulargewicht jedoch weiter erhöht werden, so wird der Einsatz von Reaktoren bzw. Apparaten, die die Abscheidung von Wasser ermöglichen, empfohlen (siehe oben). Diese Ausführungsform wird bevorzugt dann eingesetzt, wenn die zweite Stufe ebenfalls mit Metalloxidkörpern ausgestattet ist. In diesem Fall wird erfindungsgemäß ein zu starker Viskositätsaufbau in der zweiten Stufe vermieden, um

30

18
60

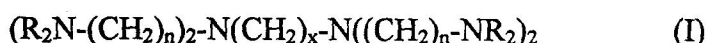
eine effektive Trennung der Reaktionsmischung von den Metalloxidkörpern zu garantieren.

Die Verweildauer in Reaktionstufe 3 hängt ebenfalls vom Wassergehalt der Mischung, von der Reaktionstemperatur und dem Reaktordruck sowie vom gewünschten Polymerisationsgrad des Produktes am Ende der Reaktionszeit ab. Sie beträgt zwischen 0 und 15 Stunden, bevorzugt zwischen 0,5 und 8 Stunden und besonders bevorzugt zwischen 1 und 4 Stunden. Der Druck ist so gewählt, daß eine flüssige Phase, welche das Polymer enthält, und eine gasförmige Phase vorliegen, und liegt vorzugsweise im Bereich zwischen 0,01 und 3×10^5 Pa.

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens kann auch eine Kettenverlängerung oder eine Verzweigung oder eine Kombination aus beiden durchgeführt werden. Dazu werden bekannte Substanzen zur Verzweigung oder zur Kettenverlängerung von Polymeren dem Reaktionsgemisch zugesetzt. Die Substanzen können sowohl dem Ausgangsgemisch als auch dem Reaktionsgemisch, welches nachkondensiert wird, zugesetzt werden. Als einsetzbare Substanzen sind zu nennen:

Trifunktionelle Amine oder Carbonsäuren als Verzweiger bzw. Vernetzer. Beispiele geeigneter mindestens trifunktioneller Amine oder Carbonsäuren sind in der EP-A-0 345 648 beschrieben. Die mindestens trifunktionellen Amine weisen mindestens drei Aminogruppen auf, die zur Umsetzung mit Carbonsäuregruppen fähig sind. Sie weisen vorzugsweise keine Carbonsäuregruppen auf. Die mindestens trifunktionellen Carbonsäuren weisen mindestens drei zur Umsetzung mit Aminen befähigte Carbonsäuregruppen auf, die beispielsweise auch in Form ihrer Derivate, wie Ester, vorliegen können. Die Carbonsäuren weisen vorzugsweise keine zur Reaktion mit Carbonsäuregruppen befähigte Aminogruppen auf. Beispiele geeigneter Carbonsäuren sind Trimesinsäure, trimerisierte Fettsäuren, die beispielsweise aus Ölsäure hergestellt sein können und 50 bis 60 C-Atome aufweisen können, Naphthalinpolycarbonsäuren, wie Naphthalin-1,3,5,7-tetracarbonsäure. Vorzugsweise sind die Carbonsäuren definierte organische Verbindungen und keine polymeren Verbindungen.

Amine mit mindestens 3 Aminogruppen sind beispielsweise Nitrilotrialkylamin, insbesondere Nitrilotriethanamin, Dialkylentriamine, insbesondere Diethylentriamin, Trialkylentetramine und Tetraalkylenpentamine, wobei die Alkylreste vorzugsweise Ethylenreste sind. Weiterhin können als Amine Dendrimere verwendet werden. Vorzugsweise weisen die Dendrimere die allgemeine Formel I auf



10 in der

R H oder $-(CH_2)_n-NR^1_2$ mit

R^1 H oder $-(CH_2)_n-NR^2_2$ mit

15

R^2 H oder $-(CH_2)_n-NR^3_2$ mit

R^3 H oder $-(CH_2)_n-NH_2$ ist,

20 n einen ganzzahligen Wert von 2 bis 6 hat und

x einen ganzzahligen Wert von 2 bis 14 hat.

Vorzugsweise weist n einen ganzzahligen Wert von 3 oder 4, insbesondere 3 und
25 x einen ganzzahligen Wert von 2 bis 6, vorzugsweise von 2 bis 4, insbesondere 2 auf. Die Reste R können auch unabhängig voneinander die angegebenen Bedeutungen haben. Vorzugsweise ist der Rest R ein Wasserstoffatom oder ein Rest $-(CH_2)_n-NH_2$.

30 Geeignete Carbonsäuren sind solche mit 3 bis 10 Carbonsäuregruppen, vorzugsweise 3 oder 4 Carbonsäuregruppen. Bevorzugte Carbonsäuren sind solche mit aromatischen und/oder heterocyclischen Kernen. Beispiele sind Benzyl-,

Naphthyl-, Anthracen-, Biphenyl-, Triphenylreste oder Heterocyclen wie Pyridin, Bipyridin, Pyrrol, Indol, Furan, Thiophen, Purin, Chinolin, Phenanthren, Porphyrin, Phthalocyanin, Naphthalocyanin. Bevorzugt sind 3,5,3'5'-Biphenyl-tetracarbonsäure-Phthalocyanin, Naphthalocyanin, 3,5,5',5'-Biphenyltetracarbonsäure, 1,3,5,7-Naphthalintetracarbonsäure, 2,4,6-Pyridintricarbonsäure, 3,5,3'5'-Bipyridyltetracarbonsäure, 3,5,3'5'-Benzophenontetracarbonsäure, 1,3,6,8-Akridintetracarbonsäure, besonders bevorzugt 1,3,5-Benzoltricarbonsäure (Trimesinsäure) und 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure. Derartige Verbindungen sind technisch erhältlich oder können nach dem in der DE-A-43 12 182 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Bei der Verwendung von ortho-substituierten aromatischen Verbindungen wird vorzugsweise eine Imidbildung durch Wahl geeigneter Umsetzungstemperaturen verhindert.

Diese Substanzen sind mindestens trifunktionell, vorzugsweise mindestens tetrafunktionell. Dabei kann die Anzahl der funktionellen Gruppen 3 bis 16, vorzugsweise 4 bis 10, besonders bevorzugt 4 bis 8 betragen. Es werden in den erfindungsgemäßen Verfahren entweder mindestens trifunktionelle Amine oder mindestens trifunktionelle Carbonsäuren eingesetzt, jedoch keine Gemische aus entsprechenden Aminen oder Carbonsäuren. Geringe Mengen an mindestens trifunktionellen Aminen können jedoch in den trifunktionellen Carbonsäuren enthalten sein und umgekehrt.

Die Substanzen liegen in der Menge von 1 bis 50 $\mu\text{mol/g}$ Polyamid, vorzugsweise 1 bis 35, besonders bevorzugt 1 bis 20 $\mu\text{mol/g}$ Polyamid vor. Vorzugsweise sind die Substanzen in einer Menge von 3 bis 150, besonders bevorzugt 5 bis 100, insbesondere 10 bis 70 $\mu\text{mol/g}$ Polyamid an Äquivalenten enthalten. Die Äquivalente beziehen sich dabei auf die Anzahl der funktionellen Aminogruppen oder Carbonsäuregruppen.

Difunktionelle Carbonsäuren oder difunktionelle Amine dienen als Kettenverlängerungsmittel. Sie weisen 2 Carbonsäuregruppen auf, die mit Aminogruppen umgesetzt werden können oder 2 Aminogruppen, die mit Carbonsäuren umgesetzt werden können. Die difunktionellen Carbonsäuren oder Amine enthalten außer den

5 Carbonsäuregruppen oder Aminogruppen keine weiteren funktionellen Gruppen, die mit Aminogruppen oder Carbonsäuregruppen reagieren können. Vorzugsweise enthalten sie keine weiteren funktionellen Gruppen. Beispiele geeigneter difunktioneller Amine sind solche, die mit difunktionellen Carbonsäuren Salze bilden. Sie können linear aliphatisch sein, wie C_{1-14} -Alkylendiamin, vorzugsweise

10 C_{2-6} -Alkylendiamin, beispielsweise Hexylendiamin. Sie können zudem cycloaliphatisch sein. Beispiele sind Isophorondiamin, Laromin. Verzweigte aliphatische Diamine sind ebenfalls verwendbar, ein Beispiel ist Vestamin TMD (Trimethyl-hexamethylendiamin, hergestellt von der Hüls AG). Die gesamten Amine können jeweils durch C_{1-12} -, vorzugsweise C_{1-14} -Alkylreste am Kohlenstoffgerüst substituiert sein.

15

Difunktionelle Carbonsäuren sind beispielsweise solche, die mit difunktionellen Diaminen Salze bilden. Es können lineare aliphatische Dicarbonsäuren sein, die vorzugsweise C_{4-20} -Dicarbonsäuren sind. Beispiele sind Adipinsäure, Azelainsäure,

20 Sebazinsäure, Suberinsäure. Sie können zudem aromatisch sein. Beispiele sind Isophthalsäure, Terephthalsäure, Naphthalindicarbonsäure, wie auch dimerisierte Fettsäuren.

Der Reaktionsmischung können Zusatz- und Füllstoffe, aliphatische und aromatische Kettenregler wie mono- und bifunktionelle Amine und Säure sowie Substanzen zur Hitze-, Photostabilisierung und zur Verbesserung der Anfärbbarkeit des

25 Polymers zugesetzt werden. Bevorzugt werden die Stoffe, die nicht homogen in der Reaktionsmischung gelöst sind, wie Pigmente und Füllstoffe, der Reaktionsmischung nach den Herstellungsphasen, die in Gegenwart des Festbettkatalysators

30 ablaufen, zugeführt.

Pigmente und Farbstoffe sind allgemein in Mengen bis zu 4, bevorzugt 0,5 bis 3,5 und insbesondere 0,5 bis 3 Gew.-% enthalten.

Die Pigmente zur Einfärbung von Thermoplasten sind allgemein bekannt, siehe
5 z.B. R. Gächter und H. Müller, Taschenbuch der Kunststoffadditive, Carl Hanser Verlag, 1983, Seiten 494 bis 510. Als erste bevorzugte Gruppe von Pigmenten sind Weißpigmente zu nennen wie Zinkoxid, Zinksulfid, Bleiweiß (2 PbCO_3 , Pb(OH)_2), Lithopone, Antimonweiß und Titandioxid. Von den beiden gebräuchlichsten Kristallmodifikationen (Rutil- und Anatas-Typ) des Titandioxids wird ins-
10 besondere die Rutilform zur Weißfärbung der erfindungsgemäßen Formmassen verwendet.

Schwarze Farbpigmente, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, sind Eisenoxidschwarz (Fe_3O_4), Spinellschwarz ($\text{Cu(Cr,Fe)}_2\text{O}_4$), Manganschwarz
15 (Mischung aus Mangandioxid, Siliciumdioxid und Eisenoxid), Kobaltschwarz und Antimonschwarz sowie besonders bevorzugt Ruß, der meist in Form von Furnace- oder Gasruß eingesetzt wird (siehe hierzu G. Benzing, Pigmente für Anstrichmittel, Expert-Verlag (1988), S. 78ff).

20 Selbstverständlich können zur Einstellung bestimmter Farbtöne anorganische Buntpigmente wie Chromoxidgrün oder organische Buntpigmente wie Azopigmente und Phthalocyanine erfindungsgemäß eingesetzt werden. Derartige Pigmente sind allgemein im Handel üblich.

25 Weiterhin kann es von Vorteil sein, die genannten Pigmente bzw. Farbstoffe in Mischung einzusetzen, z.B. mit Ruß mit Kupferphthalocyaninen, da allgemein die Farbdispergierung im Thermoplasten erleichtert wird.

Oxidationsverzögerer und Wärmestabilisatoren, die den thermoplastischen Massen
30 gemäß der Erfindung zugesetzt werden können, sind z.B. Halogenide von Metallen der Gruppe I des Periodensystems, z.B. Natrium-, Kalium-, Lithium-Halogenide,

ggf. in Verbindung mit Kupfer(I)-halogeniden, z.B. Chloriden, Bromiden oder Iodiden. Die Halogenide, insbesondere des Kupfers, können auch noch elektronenreiche p-Liganden enthalten. Als Beispiel für derartige Kupferkomplexe seien Cu-Halogenid-Komplexe mit z.B. Triphenylphosphin genannt. Weiterhin
5 können Zinkfluorid und Zinkchlorid verwendet werden. Ferner sind sterisch gehinderte Phenole, Hydrochinone, substituierte Vertreter dieser Gruppe, sekundäre aromatische Amine, gegebenenfalls in Verbindung mit phosphorhaltigen Säuren bzw. deren Salze, und Mischungen dieser Verbindungen, vorzugsweise in Konzentration bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Mischung,
10 einsetzbar.

Beispiele für UV-Stabilisatoren sind verschiedene substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole und Benzophenone, die im allgemeinen in Mengen bis zu 2 Gew.-% eingesetzt werden.

15 Gleit- und Entformungsmittel, die in der Regel in Mengen bis zu 1 Gew.-% der thermoplastischen Masse zugesetzt werden, sind Stearinsäure, Stearylalkohol, Stearinsäurealkylester und -amide sowie Ester des Pentaerythrits mit langkettigen Fettsäuren. Es können auch Salze des Calciums, Zinks oder Aluminiums der
20 Stearinsäure sowie Dialkylketone, z.B. Distearylketon, eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäß erhaltenen bzw. erfindungsgemäßen Polyamide, insbesondere Polyamid 6 und dessen Copolymere, kann man zur Herstellung von Fasern bzw. Flächengebilden und Werkstoffen verwenden. Entsprechende Verfahren sind
25 beispielsweise in EP-A-0 462 476 beschrieben.

In einer bevorzugten Ausführungsform kann man den Gehalt an niedermolekularen Bestandteilen wie Caprolactam, linearen und cyclischen Oligomeren im erfindungsgemäß hergestellten Polyamid reduzieren, indem man das Polyamid zuerst
30 mit einer wäßrigen Lösung von Caprolactam und anschließend mit Wasser extrahiert und/oder der Gasphasenextraktion unterwirft.

Die Zeichnung zeigt in Fig. 1 schematisch eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens. Darin bedeuten:

- CL: Caprolactam
- 5 1: Vorlagetank
- 2: Rohrreaktor
- 3: Abscheider
- P: Polyamid

- 10 Die Erfindung wird nachstehend durch Beispiele näher erläutert.

Beispiele

- Die Ausführungsbeispiele wurden mit einer zweistufigen Apparatur realisiert
- 15 (siehe Figur 1). Diese war zusammengesetzt aus einem Vorlagetank (1), einem Rohrreaktor (2), der die Katalysatorschüttung enthielt, und einem Abscheider (3) zur anschließenden Kondensation des PA-Präpolymers. Die Reaktionsmischung wurde mit Hilfe einer HPLC-Kolbenpumpe durch einen Wärmetauscher in den Rohr- bzw. Vorreaktor (1 Liter ohne TiO_2 -Schüttung) gepumpt und anschließend
- 20 im Abscheider (2 Liter) bei geringen Drücken polykondensiert und sodann ausgetragen. Um einen ausreichenden Austausch der Reaktanden mit der Katalysatoroberfläche zu gewährleisten, war der Druck im Vorreaktor so gewählt, daß die Reaktionsmischung einphasig-flüssig vorlag. Die Umsetzungen wurden in kurzer Zeit, das heißt 4 Stunden, beendet, wobei hohe Umsätze erzielt wurden.

25

Die Produkte wurden granuliert, extrahiert und bezüglich Viskosität und Extraktgehalt analysiert. Die Verfahrensparameter und die korrespondierenden Viskositäts- und Extraktwerte sind in der Tabelle 1 zusammengefasst.

- 30 Analytik

Die relative Viskosität (RV) der extrahierten Produkte als Maß für den Molekulargewichtsaufbau und Polymerisationsgrad wurde in 1 Gew.-%iger Lösung in 96 %iger Schwefelsäure bei 25°C mittels Viskosimeter nach Ubbelohde bestimmt.

5

Die Polyamidproben wurden mit siedendem Wasser für eine Dauer von 32 bzw. 16 Stunden unter Rückfluss extrahiert. Der Trockenrückstand im Extraktwasser, dessen Einwaage dem Gesamtextraktgehalt im Polymer entspricht, wurde mittels HPLC-Analytik analysiert.

10

Als Katalysator diente ein strangförmiges Granulat, hergestellt aus Titandioxid von Finnti, Typ S150, mit einem Durchmesser von 4 mm und einer Länge zwischen 5 und 20 mm. Das Titandioxid des S150-Katalysators lag in der Anatas-Modifikation vor.

15

Insbesondere bei Verwendung eines Wassergehaltes der Eduktmischung von 2 – 2,5 Gew.-% werden Extrakte mit sehr geringem Dimergehalt und geringem Trimer- und Tetramergehalt.

Tabelle 1

Beispiel	Vorreaktor				Abscheider			Produkt		Extraktzusammensetzung [% der Extrakteinwaage]						
	Wassergehalt	Verweildauer	T	Druck	Verweildauer	T	Druck	RV	Extrakt	Monomer	Dimer	Trimer	Tetramer	Pentamer	Hexamer	Heptamer
	[%]	[h]	[°C]	[bar]	[h]	[°C]	[bar]		[%]							
1	1	1	290	10	1	250	4,0	1,93	9,83	77,1	9,6	6,1		3,3	0,9	0,6
2	1	1	250	10	3	250	1,5	2,08	9,80							
3	1	1	240	10	3	250	1,5	2,09	9,80							
4	2	1	230	10	3	240	1,5	2,05	9,43	83,3	5,4	5,5	3,7	2,0	1,1	0,9
5	2	1	240	10	3	240	1,5	2,06	9,50							
6	2	1	260	10	3	240	1,5	2,07	9,33	77,7	8,7	6,5	4,4	2,1	1,1	0,7
7	2	1	270	10	3	240	1,5	2,04	9,13	76,5	10,1	6,3	4,4	3,2	1,2	0,9
8	4	1	280	20	3	240	2,5	1,94	8,87	74,2	11,0	6,3	4,3	3,2	1,1	0,7
9	4	1	270	20	3	240	2,5	1,95	8,93	73,2	9,3	6,2	4,3	3,4	1,3	0,9
10	4	1	260	20	3	240	2,5	1,94	9,30	74,9	9,5	6,3	4,3	3,5	1,2	0,9
11	4	1	250	20	3	240	1,8	2,03	8,90	76,3	8,5	6,3	4,3	3,0	1,1	0,8
12	4	1	240	20	3	240	1,8	2,04	9,00	75,5	7,1	6,1	4,2	3,2	1,2	0,9
13	4	1	230	20	3	240	1,8	2,00	9,33	78,2	6,1	5,5	3,8	3,1	1,1	0,5
14	2	1	220	20	3	240	1,5	2,01	10,70	85,1	3,8	3,8	2,8	1,9	1,0	0,5
15	2	1	230	20	3	240	1,5	1,99	10,83	84,7	4,4	4,3	3,1	2,0	1,0	0,5
16	2	1	240	20	3	240	1,5	2,02	10,00	82,9	5,0	4,6	3,3	2,1	1,1	0,5
17	2	1	250	20	3	240	1,5	2,04	9,77	81,0	6,3	5,0	3,6	2,3	1,2	0,6
18	2	1	260	20	3	240	1,5	2,07	8,96	78,7	7,6	5,5	4,0	2,5	1,3	0,6
19	2	1	210	20	3	240	1,5	1,99	10,86	87,6	3,5	3,9	3,0	2,0	1,1	0,6
20	2	1	200	40	3	240	1,5	1,96	11,70	89,0	2,7	3,4	2,6	1,7	0,9	0,5
21	2,5	1	200	40	3	240	1,5	1,98	10,70	85,5	3,0	3,7	2,8	1,9	1,0	0,5

Nachstehend sind Vergleichsversuche nach dem Stand der Technik in Tabelle 2 aufgeführt:

Patentschrift	Beispiel	Extraktgehalt [Gew.-%]*	Monomergehalt [Gew.-%]*	Dimergehalt [Gew.-%]*	Trimergehalt [Gew.-%]*	Tetramergehalt [Gew.-%]*
EP 0 005 466	1	-	7,5	0,53	-	-
	2	-	6,8	0,49	-	-
WO 97/08223	4	10,0	8,4	0,48	0,44	0,65
EP 0 000 397	1	10,5	-	-	-	-
	2	13,5	-	-	-	-
DE 2443566	1	11,4	-	-	-	-
	2	11,2				
	3	10 – 11				
	4	11				
EP 0 462 476	1	11	-	-	-	-
	A	11,8				
	2	12,0				
	B	11,3				
	3	11,3				

* Die Gewichtsprocente beziehen sich auf die Masse des hergestellten Produktes vor der Extraktion.

57
169

BASF Aktiengesellschaft

13. Januar 1999

NAE19980628 IB/SF/bl018

5

Patentansprüche

1. Verwendung von Metalloxiden als Heterogen-Katalystoren in einem Verfahren zur Herstellung von Polyamiden durch Polymerisation von Lactamen und gegebenenfalls weiteren polyamidbildenden Monomeren, bei dem die Metalloxide in einer Form eingesetzt werden, die die mechanische Abtrennung aus dem Reaktionsgemisch erlaubt, und im Verlauf oder nach Ende der Polymerisation aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden, zur Verringerung des Gehaltes an extrahierbaren Verbindungen im erhaltenen Polyamid.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloxid-Katalysatoren in Form von Granulaten, Strängen, Festbetten oder mit Katalysator beschichteten Füllkörpern oder Einbauten eingesetzt werden.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloxid-Katalysatoren ausgewählt sind aus Zirkonoxid, Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, Ceroxid, Lanthanoxid, Titanoxid, Beta-Zeolithen und Schichtsilikaten.
4. Verwendung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Metalloxid-Katalysator Titanoxid eingesetzt wird, das zu mindestens 70 Gew.-% in der Anatasmodifikation vorliegt.
5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloxid-Katalysatoren zusammen mit im Reaktionsgemisch homogen gelösten sauren Cokatalysatoren eingesetzt werden.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die sauren Cokatalysatoren ausgewählt sind aus organischen Mono- und Dicarbonsäuren, anorganischen Säuren, deren Salzen oder Gemischen davon.
- 5 7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation der Lactame in Gegenwart von organischen Monocarbonsäuren, Dicarbonsäuren oder deren Gemischen als Kettenreglern und/oder Cokatalysatoren durchgeführt wird.
- 10 8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in mindestens zwei Stufen erfolgt, wobei in der ersten Stufe unter einem erhöhten Druck gearbeitet wird, bei dem das Reaktionsgemisch mit Ausnahme des Heterogenkatalysators einphasig-flüssig vorliegt, und in der letzten Stufe unter einem Druck im Bereich von $0,01$ bis 10×10^5

15 Pa nachkondensiert wird, wobei der Heterogenkatalysator in einer oder beiden Stufen vorliegen kann.
9. Verwendung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in Gegenwart des Heterogen-Katalysators bei einer Temperatur im Bereich

20 von 180 bis 290°C und bei Abwesenheit des Heterogen-Katalysators bei einer Temperatur im Bereich von 230 bis 300°C durchgeführt wird.
10. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in Gegenwart von weniger als 10 Gew.-% Wasser, bezogen

25 auf das gesamte Reaktionsgemisch, durchgeführt wird.

BASF Aktiengesellschaft

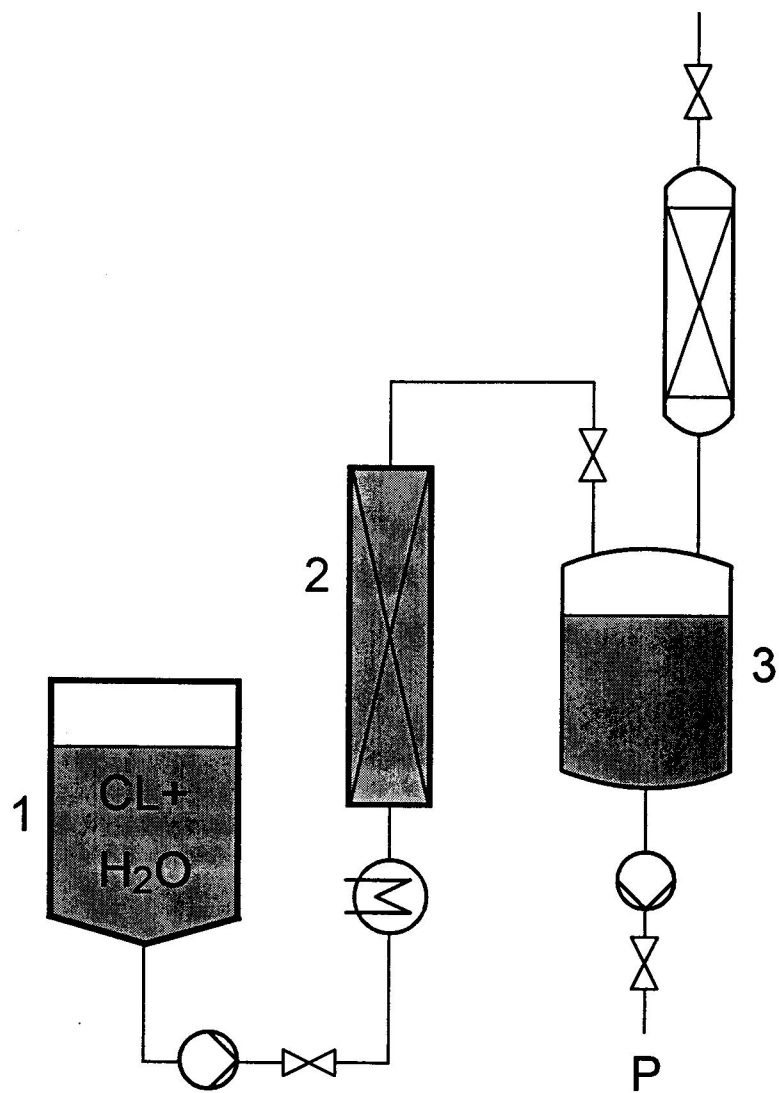
13. Januar 1999
NAE19980628 IB/SF/bl018

5

Zusammenfassung

Beschrieben wird die Verwendung von Metalloxiden als Heterogen-Katalysatoren
10 in einem Verfahren zur Herstellung von Polyamiden durch Polymerisation von
Lactamen und gegebenenfalls weiteren polyamidbildenden Monomeren, bei dem
die Metalloxide in einer Form eingesetzt werden, die die mechanische Abtren-
nung aus dem Reaktionsgemisch erlaubt, und im Verlauf oder nach Ende der Po-
lymerisation aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden, zur Verringerung des
15 Gehaltes an extrahierbaren Verbindungen im erhaltenen Polyamid.

6/3
73



746

Traducción de la carátula y reivindicaciones anexas a la solicitud de patente alemana No. 199 01 013.7 escrita en alemán.

REPUBLICA FEDERAL DE ALEMANIA

Certificación

La BASF Aktiengesellschaft, domiciliada en Ludwigshafen/Alemania presentó, el 13 de enero de 1999 ante la Oficina Alemana de Marcas y Patentes, una solicitud de registro de patente bajo el título

"Empleo de catalizadores heterogéneos en métodos para producir poliamidas"

Las hojas anexas son una reproducción correcta y exacta de los documentos originales de esta solicitud de registro de patente.

La solicitud recibió provisionalmente en la Oficina Alemana de Marcas y Patentes los símbolos C 08 G y C 08 L de la Clasificación Internacional de Patentes.

Munich, 25 de enero 2000

Oficina Alemana de Patentes

El Presidente

(E) Fdo.: firma ilegible

(Cinta y sello de oblea)

Expediente No. 199 01 013.7

199 01 013.7

[Handwritten signature]

Reivindicaciones

1. Empleo de óxidos metálicos como catalizadores heterogéneos en un proceso de preparación de poliamidas mediante la polimerización de lactamas y eventualmente otros monómeros formadores de poliamidas, caracterizado porque los óxidos metálicos son utilizados en una forma que permite la remoción mecánica de la mezcla de reacción, siendo removidos de aquella durante o después de la polimeración con el fin de reducir el contenido de compuestos extraíbles en la poliamida obtenida.
2. Empleo según la reivindicación 1, caracterizado porque los catalizadores de óxidos metálicos son utilizados en forma de granulados, materiales extruidos, lechos fijos cuerpos de relleno o componentes internos recubiertos con catalizador.
3. Empleo según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque los catalizadores de óxido metálico son seleccionados del grupo integrado por óxido de circonio, óxido de aluminio, óxido de magnesio, óxido de cerio,

64
46

3
óxido de lantano, óxido de titanio, beta-zeolitas y silicatos laminados.

4. Empleo según la reivindicación 3, caracterizado porque como catalizador de óxido metálico se usa óxido de titanio, del cual al menos 70% se encuentra presente en la forma anatasa.
5. Empleo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque los catalizadores de óxidos metálicos son usados conjuntamente con cocatalizadores ácidos homogéneamente disueltos en la mezcla de reacción.
6. Método según la reivindicación 5, caracterizado porque los cocatalizadores ácidos son seleccionados del grupo integrado por ácidos orgánicos mono y dicarboxílicos, ácidos inorgánicos, sus sales o mezclas de los mismos.
7. Empleo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la polimerización de las lactamas se lleva a cabo en presencia de ácidos orgánicos mono y

dicarboxílicos o mezclas de los mismos como reguladores de cadenas y/o cocatalizadores.

8. Empleo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la polimerización se lleva a cabo en al menos dos etapas, en la primera de las cuales se trabafa bajo una presión elevada, a la cual la mezcla de reacción, con excepción del catalizadores heterogéneo, forma una única fase líquida, mientras que en la última etapa se efectúa una postcondensación bajo una presión que oscila entre 0.01 y 10×10 Pa, pudiendo estar presente el catalizador heterogéneo en una o en las dos etapas.
9. Empleo según la reivindicación 8, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a una temperatura que oscila entre 180 y 290°C en presencia del catalizador heterogéneo y entre 230 y 300°C en ausencia del mismo.
10. Empleo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de menos del 10% en peso de agua con respecto al total de la mezcla de reacción.