

20030425164457.

CAVELIER

ABOGADOS

WEB SITE: www.cavelier.com
E-MAIL: cavelier@cavelier.com

EDIFICIO SISK
CARRERA 4 No. 7
BOGOTÁ 8, COLOMBIA
Radicación : 00041903
Fecha (h.m.s): 2003-04-25 16:46:57

Folios: 2
147-3611
10-4995

Trámite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 530 PETICION
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

Señora Jefe de la
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
Superintendencia de Industria y Comercio
E. S. D.

TRÁMITE: 002

EVENTO: 001

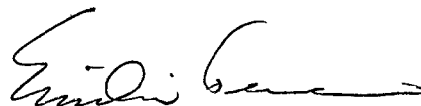
ACTUACIÓN: 538

Referencia : Expediente No. **00-041.903**
Asunto : Solicitud de patente para "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE POLIAMIDAS A PARTIR DE EXTRACTOS DE POLIAMIDAS Y LACTAMAS".
Solicitante : **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**
Fecha de solicitud : 6 de junio de 2000
Publicada en : la Gaceta No. 521 del 30 de octubre de 2002

1. Yo, Emilio FERRERO, identificado como aparece al pie de mi firma, actuando como apoderado en el asunto de la referencia, atentamente solicito se efectúe el examen de patentabilidad de la solicitud en referencia según lo establecido en el artículo 44 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina. Para tal efecto presento junto con este escrito el recibo No. 03-21,917 por valor de \$335.000.00, que corresponde a la tasa fijada según lo dispuesto en la resolución No. 41687 del 24 de diciembre de 2002.

2. Ruego atentamente a la Señora Jefe se sirva ordenar que se anexe este recibo, para que se efectúe dicho examen y se continúe con el trámite de la solicitud.

Bogotá, **25 ABR 2003**
Señora Jefe,



EMILIO FERRERO
T.P.A. No. 31.929

COLO 00361 801 180 7
JBP/DIF/ID-003295/WPCL0361

132

SUPERINTENDENCIA Y COMERCIO
Radicación : 0.041903 0000005 Folios: 2
Fecha (Am): 2003-04-25 16:44:27
Trámite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 538 PETICION
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

NIT : 800176027-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 03 - 21,917
FECHA : MARZO 25 DE 2003

***** CONSIGNACION *****

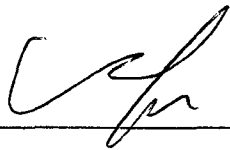
DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	9005690	25/03/2003	27,448,920.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	335,000.00
	85 EXAMEN DE PATENTABILIDAD DE INVEN	335,000.00
	TOTAL :	\$ 335,000.00

SON: TRESCIENTOS TREINTA Y CINCO MIL PESOS

RESPONSABLE :



RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

Edo 00361-801-180-7

041903

438
133

⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 09 390 A 1**

⑤ Int. Cl.⁶:
C 08 G 69/08
C 08 G 69/36
// C08K 3/16,3/20,
3/34,3/38,5/09,C08J
5/00,D01F 6/60

⑳ Aktenzeichen: 197 09 390.6
㉔ Anmeldetag: 7. 3. 97
㉕ Offenlegungstag: 10. 9. 98

DE 197 09 390 A 1

⑦① Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦④ Vertreter:
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165
Mannheim

⑦② Erfinder:
Mohrschladt, Ralf, Dr., 68723 Schwetzingen, DE;
Krauß, Dieter, 67269 Grünstadt, DE; Ludwig, Alfons,
Dr., 67117 Limburgerhof, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Polyamiden aus Aminonitrilen

⑤⑦ Verfahren zur Herstellung eines Polyamids durch Umsetzung mindestens eines Aminonitrils mit Wasser, das die folgenden Stufen umfaßt:

(1) Umsetzung mindestens eines Aminonitrils mit Wasser bei einer Temperatur von 100 bis 360°C, und einem Druck von 0,1 bis 35 x 10⁶ Pa, wobei ein Umsetzungsgemisch erhalten wird,

(2) weitere Umsetzung des Umsetzungsgemischs bei einer Temperatur von 150 bis 400 °C und einem Druck, der niedriger ist, als der Druck in Stufe 1, wobei die Temperatur und der Druck so gewählt werden, daß eine erste Gasphase und eine erste flüssige oder eine erste feste Phase oder ein Gemisch aus erster fester und erster flüssiger Phase erhalten werden, und die erste Gasphase von der ersten flüssigen oder der ersten festen Phase oder dem Gemisch aus erster flüssiger und erster fester Phase abgetrennt wird, und

(3) Versetzen der ersten flüssigen oder der ersten festen Phase oder des Gemischs aus erster flüssiger und erster fester Phase mit einer gasförmigen oder flüssigen Phase, die Wasser enthält, bei einer Temperatur von 150 bis 360°C, und einem Druck von 0,1 bis 30 x 10⁶ Pa, wobei ein Produktgemisch erhalten wird, sowie weitere Ausführungsformen eines derartigen Verfahrens, und die so hergestellten Polyamide an sich.

DE 197 09 390 A 1

Beschreibung

Die vorliegenden Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Polyamiden aus Aminonitrilen und Wasser bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck.

- 5 Die US 2 245 129 beschreibt eine diskontinuierliche zweistufige Herstellung von Polycaprolactam aus ω -Aminocapronitril ("ACN") und Wasser bei einer Temperatur im Bereich von 150 bis 300°C und einem speziellen Temperaturprogramm in Abhängigkeit der zugegebenen Wassermenge und einem Druck von max. 30 bar. Nachteilig an diesem Verfahren sind die langen Reaktionszeiten (20 h in der ersten Stufe), die niedrige Viskosität des erhaltenen Polycaprolactams sowie der hohe Gehalt an flüchtigen Basen (im wesentlichen primäre Säureamide) im Vergleich zu einem Polycaprolactam hergestellt aus Caprolactam.

- 10 In der DE-C 35 34 817, US 4 568 736 und US 4 629 776 werden die in der US 2 245 129 beschriebenen Probleme teilweise durch den Einsatz von phosphor- und schwefelhaltigen Katalysatoren gelöst. Die Verwendung der o.g. Katalysatoren verbessert die geringe Raum-Zeit-Ausbeute des in der US 2 245 129 beschriebenen Verfahren. Der Gehalt an flüchtigen Basen sämtlicher Produkte, die nach den o. g. Verfahren hergestellt werden, ist jedoch immer noch zu hoch, so daß die Polyamide schwierig zu verarbeiten sind und eine verringerte Carboxyl-Endgruppenzahl aufweisen. Die Produkte der o.g. Verfahren zeigen aufgrund der stöchiometrischen Diskrepanz zwischen Amino- und Carboxyl-Endgruppen einen unzureichenden Polymerisationsgrad und einen langsamen Molekulargewichtsaufbau während der Temperung. Ferner ist eine vollständige Abtrennung der Katalysatoren praktisch nicht möglich, so daß das chemische und physikalische Verhalten der unter Verwendung der Katalysatoren hergestellten Polymeren wie Art und Menge der Endgruppen oder Abknickverhalten beim Verspinnen negativ beeinflusst wird.

- 20 In der EP-A 479 306 wird bei der Umsetzung von ACN mit Wasser zu Polycaprolactam vorgeschlagen, nach dem Erreichen einer Reaktionstemperatur von 200 bis 260°C kontinuierlich Ammoniak und Wasser durch Entspannen zu entfernen und gleichzeitig kontinuierlich Wasser zuzusetzen, wobei der Druck im Bereich von 14 bis 24×10^6 Pa (14 bis 24 bar) gewählt wird.

- 25 Der vorliegenden Erfindung liegt demnach die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Polyamiden aus Aminonitrilen zur Verfügung zu stellen, das eine verbesserte Hydrolyse der Reaktanden, insbesondere der Säureamidgruppen, und somit einen höheren Carboxyl-Endgruppengehalt gewährleistet. Der Molekulargewichtsaufbau während der Polymerisation sowie die Temperfähigkeit des Produktes werden auf diese Weise verglichen mit den Verfahren des Standes der Technik verbessert.

- 30 Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Polyamids durch Umsetzung mindestens eines Aminonitrils mit Wasser, das die folgenden Stufen umfaßt:

- (1) Umsetzung mindestens eines Aminonitrils mit Wasser bei einer Temperatur von 100 bis 360°C, und einem Druck von 0,1 bis 35×10^6 Pa, wobei ein Umsetzungsgemisch erhalten wird,
35 (2) weitere Umsetzung des Umsetzungsgemischs bei einer Temperatur von 150 bis 400°C und einem Druck, der niedriger ist, als der Druck in Stufe 1, wobei die Temperatur und der Druck so gewählt werden, daß eine erste Gasphase und eine erste flüssige oder eine erste feste Phase oder ein Gemisch aus erster fester und erster flüssiger Phase erhalten werden, und die erste Gasphase von der ersten flüssigen oder der ersten festen Phase oder dem Gemisch aus erster flüssiger und erster fester Phase abgetrennt wird, und (3) Versetzen der ersten flüssigen oder der ersten festen Phase oder des Gemischs aus erster flüssiger und erster fester Phase mit einer gasförmigen oder flüssigen Phase, die Wasser enthält, bei einer Temperatur von 150 bis 360°C, und einem Druck von 0,1 bis 30×10^6 Pa, wobei ein Produktgemisch erhalten wird.

- 45 Ferner betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Polyamids durch Umsetzung mindestens eines Aminonitrils mit Wasser, das die folgenden Stufen umfaßt:

- (1) Umsetzung mindestens eines Aminonitrils mit Wasser bei einer Temperatur von 100 bis 360°C, und einem Druck von 0,1 bis 35×10^6 Pa, wobei ein Umsetzungsgemisch erhalten wird,
50 (2) weitere Umsetzung des Umsetzungsgemischs bei einer Temperatur von 150 bis 400°C und einem Druck, der niedriger ist, als der Druck in Stufe 1, wobei die Temperatur und der Druck so gewählt werden, daß eine erste Gasphase und eine erste flüssige oder eine erste feste Phase oder ein Gemisch aus erster fester und erster flüssiger Phase erhalten werden, und die erste Gasphase von der ersten flüssigen oder der ersten festen Phase oder dem Gemisch aus erster flüssiger und erster fester Phase abgetrennt wird, und
55 (3) Versetzen der ersten flüssigen oder der ersten festen Phase oder des Gemischs aus erster flüssiger und erster fester Phase mit einer gasförmigen oder flüssigen Phase, die Wasser enthält, bei einer Temperatur von 150 bis 360°C, und einem Druck von 0,1 bis 30×10^6 Pa, wobei ein Produktgemisch erhalten wird.
(4) Nachkondensation des Produktgemischs bei einer Temperatur von 200 bis 350°C und einem Druck, der niedriger ist als der Druck der Stufe 3, wobei die Temperatur und der Druck so gewählt werden, daß eine zweite, Wasser und Ammoniak enthaltende Gasphase und eine zweite flüssige oder zweite feste Phase oder ein Gemisch aus zweiter flüssiger und zweiter fester Phase, die (das) jeweils das Polyamid enthält, erhalten werden.

- 60 Außerdem wird erfindungsgemäß ein Verfahren zur Herstellung eines Polyamids durch Umsetzung mindestens eines Aminonitrils mit Wasser, das die folgenden Stufen umfaßt:

- 65 (1) Umsetzung mindestens eines Aminonitrils mit Wasser bei einer Temperatur von 100 bis 360°C, und einem Druck von 0,1 bis 35×10^6 Pa, wobei ein Umsetzungsgemisch erhalten wird,
(2) weitere Umsetzung des Umsetzungsgemischs bei einer Temperatur von 150 bis 400°C und einem Druck, der niedriger ist, als der Druck in Stufe 1, wobei die Temperatur und der Druck so gewählt werden, daß eine erste Gas-

selskaskaden sowie durch den Einsatz von Verdampferapparaten erfolgen, z. B. durch Umlaufverdampfer oder Dünnschichtverdampfer, wie z. B. durch Filmextruder oder durch Ringscheibenreaktoren, 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.

Bevorzugt wird bei einer vorgewählten Temperatur der Druck so eingestellt, daß er kleiner ist als der Gleichgewichtsdampfdruck von Ammoniak, jedoch größer als der Gleichgewichtsdampfdruck der übrigen Komponenten im Reaktionsgemisch bei der vorgegebenen Temperatur. Auf diese Weise kann insbesondere die Abscheidung von Ammoniak begünstigt und somit die Hydrolyse der Säureamidgruppen beschleunigt werden.

In Stufe 1 können Rührkessel, Strömungsrohre oder Kesselkaskaden eingesetzt werden. Bei einer zweiphasigen Fahrweise wird der Einsatz von Kesseln oder einer Reaktionskolonne bevorzugt, während bei einer einphasigflüssigen Fahrweise als bevorzugte Ausführungsform ein Strömungsrohr, versehen mit Füllkörpern, einzusetzen ist. Der Einsatz eines Rohrbündelreaktors, wahlweise mit Füllkörpern ausgerüstet, in der ersten Verfahrensstufe ist ebenfalls möglich und insbesondere bei einer zweiphasigen Fahrweise vorteilhaft, um den Wärmeaustausch zu verbessern und die axiale Rückvermischung der Reaktanden weiter zu verringern.

Als Füllkörper können z. B. Raschig-Ringe oder Sulzer-Mischelemente verwendet werden, um eine schmale Verweilzeitverteilung zu gewährleisten und um die Rückvermischung zu begrenzen.

In einer weiteren Ausführungsform wird der Reaktor der ersten Stufe von oben nach unten durchströmt, wobei dieser wiederum bevorzugt mit Füllkörpern versehen ist, die eine axiale Rückvermischung der Reaktanden einschränken. Hierdurch erreicht das im Reaktor freiwerdende Ammoniak-Gas welches vorwiegend direkt nach dem Eintritt in den Reaktor entsteht, auf kürzestem Weg die Gasphase am Kopf des Reaktors. Die Störung des Strömungsprofils im weiteren Verlauf des Reaktors durch aufsteigende Gasblasen bzw. Konvektion ist deshalb gering.

Bzgl. der Verweilzeit des Reaktionsgemischs in der ersten Stufe bestehen keinerlei Beschränkungen; sie wird jedoch im allgemeinen im Bereich von ungefähr 10 Minuten bis ungefähr 10 Stunden, vorzugsweise zwischen ungefähr 30 Minuten und ungefähr 6 Stunden gewählt.

Obwohl auch bzgl. des Umsatzes an Nitrilgruppen in Stufe 1 keinerlei Beschränkungen existieren, beträgt insbesondere aus wirtschaftlichen Gründen der Umsatz an Nitrilgruppen in Stufe 1 im allgemeinen nicht weniger als ungefähr 70 mol-%, vorzugsweise mindestens ungefähr 95 mol-% und insbesondere ungefähr 97 bis ungefähr 99 mol-%, jeweils bezogen auf die Molzahl an eingesetztem Aminonitril.

Den Umsatz an Nitrilgruppen ermittelt man üblicherweise mittels IR-Spektroskopie (CN-Valenz-Schwingung bei 2247 Wellenzahlen), NMR oder HPLC, bevorzugt durch IR-Spektroskopie.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das Aminonitril/Wasser-Gemisch kontinuierlich mit Hilfe eines Wärmetauschers erhitzt, und das so erhitzte Gemisch in ein auf die gleiche Temperatur temperiertes Reaktionsgefäß, vorzugsweise ein Rohr, das ggf. Einbauten wie Sulzer-Mischelemente enthalten kann, um Rückvermischungen zu vermeiden, eingeführt. Selbstverständlich können das Aminonitril und das Wasser auch getrennt voneinander aufgeheizt werden.

Weiterhin ist es erfindungsgemäß nicht ausgeschlossen, die Umsetzung in Stufe 1 auch in Gegenwart von sauerstoffhaltigen Phosphorverbindungen, insbesondere Phosphorsäure, phosphorige Säure und hypophosphorige Säure sowie deren Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze und Ammoniumsalze wie Na_3PO_4 , NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , NaH_2PO_3 , Na_2HPO_3 , NaH_2PO_2 , K_3PO_4 , KH_2PO_4 , K_2HPO_4 , KH_2PO_3 , K_2HPO_3 , KH_2PO_2 durchzuführen, wobei man das Molverhältnis von ω -Aminonitril zu Phosphorverbindungen im Bereich von 0,01 : 1 bis 1 : 1, bevorzugt von 0,01 : 1 bis 0,1 : 1 wählt.

Desweiteren ist nicht ausgeschlossen, auch bekannte Metalloxide, wie z. B. Titandioxide, Zirkonoxid, Aluminiumoxid, Lanthanoxid, Magnesiumoxid, etc., bevorzugt Titandioxide zur heterogenen Katalyse in den einzelnen Verfahrensstufen einzusetzen, um den Umsatz, insbesondere der Nitrilgruppen zu fördern. Dabei werden die oben genannten Metalloxide nicht in Stufe 4 eingesetzt, können jedoch in Stufen 1 bis 3 eingesetzt werden, wobei der Einsatz in Stufe 1 bevorzugt ist.

Erfindungsgemäß wird das in der ersten Stufe erhaltene Umsetzungsgemisch in Stufe 2 bei einer Temperatur von ungefähr 150 bis ungefähr 400°C, vorzugsweise einer Temperatur im Bereich von ungefähr 220 bis ungefähr 350°C und insbesondere im Bereich von ungefähr 250 bis ungefähr 290°C und einem Druck, der niedriger ist als der Druck in Stufe 1 weiter umgesetzt. Vorzugsweise ist der Druck in der zweiten Stufe mindestens ungefähr $0,5 \times 10^6$ Pa niedriger als der Druck in Stufe 1, wobei im allgemeinen der Druck im Bereich von ungefähr 0,05 bis ungefähr 45×10^6 Pa, vorzugsweise ungefähr 0,5 bis ungefähr 15×10^6 Pa und insbesondere ungefähr 0,5 bis ungefähr 5×10^6 Pa liegt.

Dabei werden in Stufe 2 die Temperatur und der Druck so gewählt, daß eine erste Gasphase und eine erste flüssige oder erste feste Phase oder ein Gemisch aus erster flüssiger und erster fester Phase erhalten werden, und die erste Gasphase von der ersten flüssigen oder ersten festen Phase oder dem Gemisch aus erster flüssiger und erster fester Phase abgetrennt wird.

Die erste gasförmige Phase, die im wesentlichen aus Ammoniak und Wasserdampf besteht, entfernt man im allgemeinen kontinuierlich mit Hilfe einer Destillationsvorrichtung, wie z. B. einer Destillationskolonne. Die bei dieser Destillation ggf. mitabgeschiedenen organischen Bestandteile des Destillats, im überwiegendem Maße nicht umgesetztes Aminonitril, kann in Stufe 1 und/oder Stufe 2 vollständig oder teilweise zurückgeführt werden.

Die Verweilzeit des Umsetzungsgemischs in Stufe 2 unterliegt keinerlei Beschränkungen, beträgt jedoch im allgemeinen ungefähr 10 Minuten bis ungefähr 5 Stunden, vorzugsweise ungefähr 15 Minuten bis ungefähr 4 Stunden.

Die Produktleitung zwischen der ersten und zweiten Stufe enthält ggf. Füllkörper, wie z. B. Raschig-Ringe oder Sulzer-Mischelemente, die eine kontrollierte Entspannung des Umsetzungsgemischs in die Gasphase ermöglichen.

In Stufe 3 wird die erste flüssige oder die erste feste Phase oder das Gemisch aus erster flüssiger und erster fester Phase mit einer gasförmigen oder flüssigen Phase, die Wasser enthält, vorzugsweise Wasser oder Wasserdampf versetzt. Vorzugsweise geschieht dies kontinuierlich. Die Menge an zugegebenem Wasser (als Flüssigkeit) liegt vorzugsweise im Be-

phase und eine erste flüssige oder eine erste feste Phase oder ein Gemisch aus erster fester und erster flüssiger Phase erhalten werden, und die erste Gasphase von der ersten flüssigen oder der ersten festen Phase oder dem Gemisch aus erster flüssiger und erster fester Phase abgetrennt wird, und

(4) Nachkondensation der ersten flüssigen oder ersten festen Phase oder des Gemischs aus erster flüssiger und erster fester Phase bei einer Temperatur von 200 bis 350°C und einem Druck, der niedriger ist als der Druck der Stufe 3, wobei die Temperatur und der Druck so gewählt werden, daß eine zweite, Wasser und Ammoniak enthaltende Gasphase und eine zweite flüssige oder zweite feste Phase oder ein Gemisch aus zweiter flüssiger und zweiter fester Phase, die (das) jeweils das Polyamid enthält, erhalten werden,

bereitgestellt.

Als Aminonitril können prinzipiell alle Aminonitrile, d. h. Verbindungen, die sowohl mindestens eine Amino- als auch mindestens eine Nitrilgruppe aufweisen, eingesetzt werden. Unter diesen sind ω -Aminonitrile bevorzugt, wobei unter letzteren insbesondere ω -Aminoalkylnitrile mit 4 bis 12 C-Atomen, weiter bevorzugt 4 bis 9 C-Atomen im Alkylrest, oder ein Aminoalkylarylnitril mit 8 bis 13 C-Atomen eingesetzt werden, wobei dort solche bevorzugt werden, die zwischen der aromatischen Einheit und der Amino- und Nitrilgruppe einen Alkyl-Spacer mit mindestens einem C-Atom aufweisen. Unter den Aminoalkylarylnitrilen sind insbesondere solche bevorzugt, die die Amino- und Nitrilgruppe in 1,4-Stellung zueinander aufweisen.

Als ω -Aminoalkylnitril setzt man weiter bevorzugt lineare ω -Aminoalkylnitrile ein, wobei der Alkylrest ($-\text{CH}_2-$) vorzugsweise 4 bis 12 C-Atome, weiter bevorzugt von 4 bis 9 C-Atome enthält, wie z. B. 6-Amino-1-cyanopentan (6-Aminocapronitril), 7-Amino-1-cyanoheptan, 8-Amino-1-cyanoheptan, 9-Amino-1-cyano-octan, 10-Amino-1-cyano-nonan, besonders bevorzugt 6-Aminocapronitril.

6-Aminocapronitril erhält man üblicherweise durch Hydrierung von Adipodinitril nach bekannten Verfahren, beispielsweise beschrieben in DE-A 8 36 938, DE-A 8 48 654 oder US 5 151 543.

Selbstverständlich können auf Gemische mehrerer Aminonitrile oder Gemische eines Aminonitrils mit weiteren Comonomeren, wie z. B. Caprolactam oder das untenstehend näher definierte Gemisch eingesetzt werden.

In einer besonderen Ausführungsform, insbesondere wenn man Copolyamide herstellen möchte, setzt man anstelle von reinem 6-Aminocapronitril folgendes Gemisch ein:

50 bis 99,99, bevorzugt 80 bis 90 Gew.-% 6-Aminocapronitril,

0,01 bis 50, bevorzugt von 1 bis 30 Gew.-% mindestens einer Dicarbonsäure, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus aliphatischen C_4 - C_{10} - α,ω -Dicarbonsäuren, aromatischen C_8 - C_{12} -Dicarbonsäuren und C_5 - C_8 -Cycloalkandicarbonsäuren,

0 bis 50 bevorzugt 0,1 bis 30 Gew.-% eines α,ω -Diamins mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen,

0 bis 50 bevorzugt 0 bis 30 Gew.-% eines α,ω - C_2 - C_{12} -Dinitrils sowie

0 bis 50 bevorzugt 0 bis 30 Gew.-% eines α,ω - C_5 - C_{12} -Aminosäure oder des entsprechenden Lactams,

wobei die Summe der einzelnen Gewichtsprozentangaben 100% beträgt.

Als Dicarbonsäuren kann man aliphatische C_4 - C_{10} - α,ω -Dicarbonsäuren, wie z. B. Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, bevorzugt Adipinsäure und Sebazinsäure, besonders bevorzugt Adipinsäure, und aromatische C_8 - C_{12} -Dicarbonsäuren wie Terephthalsäure sowie C_5 - C_8 -Cycloalkandicarbonsäuren wie Cyclohexandicarbonsäure einsetzen.

Als α,ω -Diamin mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen kann man Tetramethyldiamin, Pentamethyldiamin, Hexamethyldiamin, Heptamethyldiamin, Octamethyldiamin, Nonamethyldiamin und Decamethyldiamin, bevorzugt Hexamethyldiamin, einsetzen.

Desweiteren ist es auch möglich, Salze aus den genannten Dicarbonsäuren und Diaminen einzusetzen, insbesondere das Salz aus Adipinsäure und Hexamethyldiamin, sogenanntes AH-Salz.

Als α,ω - C_2 - C_{12} -Dinitril setzt man bevorzugt aliphatische Dinitrile, wie z. B. 1,4-Dicyanbutan (Adipodinitril), 1,5-Dicyanpentan, 1,6-Dicyanhexan, 1,7-Dicyanheptan, 1,8-Dicyano-octan, 1,9-Dicyanononan, 1,10-Dicyandecan, besonders bevorzugt Adipodinitril, ein.

Gewünschtenfalls kann man auch Diamine, Dinitrile und Aminonitrile, die sich von verzweigten Alkyl- oder Aryl- oder Alkylarylenen ableiten, verwenden.

Als α,ω - C_5 - C_{12} -Aminosäure kann man 5-Aminopentansäure, 6-Aminohexansäure, 7-Aminoheptansäure, 8-Aminooctansäure, 9-Aminononansäure, 10-Aminodecansäure, 11-Aminoundecansäure und 12-Aminododecansäure, bevorzugt 6-Aminohexansäure, einsetzen.

Erfindungsgemäß wird in einer ersten Stufe (Stufe 1) ein Aminonitril mit Wasser, bei einer Temperatur von ungefähr 100 bis ungefähr 360°C, vorzugsweise ungefähr 200 bis ungefähr 350°C und insbesondere bei ungefähr 250 bis ungefähr 300°C erhitzt, wobei ein Druck von ungefähr 0,1 bis ungefähr 35×10^6 Pa, vorzugsweise ungefähr 4 bis ungefähr 30×10^6 Pa und insbesondere ungefähr 6 bis ungefähr 12×10^6 Pa eingestellt wird. Dabei können in dieser Stufe Druck und Temperatur so aufeinander abgestimmt werden, daß eine flüssige oder eine feste Phase und ein Gemisch aus flüssiger oder fester Phase und eine gasförmige Phase erhalten werden.

Erfindungsgemäß setzt man Wasser in einem Molverhältnis von Aminoalkylnitril zu Wasser im Bereich von 1 : 1 bis 1 : 30, besonders bevorzugt von 1 : 2 bis 1 : 10, ganz besonders bevorzugt von 1 : 2 bis 1 : 4, ein, wobei der Einsatz von Wasser im Überschuß, bezogen auf das eingesetzte Aminoalkylnitril bevorzugt ist.

Bei dieser Ausführungsform entspricht die flüssige oder feste Phase oder das Gemisch aus flüssiger und fester Phase dem Umsetzungsgemisch, während die gasförmige Phase abgetrennt wird. Dabei können im Rahmen dieser Stufe die gasförmige Phase sofort von der flüssigen oder festen Phase oder dem Gemisch aus fester oder flüssiger Phase abgetrennt werden, oder das sich innerhalb dieser Stufe bildende Reaktionsgemisch kann zweiphasig flüssig-gasförmig, fest-gasförmig oder flüssig/fest-gasförmig vorliegen. Selbstverständlich können Druck und Temperatur auch so aufeinander abgestimmt werden, daß das Reaktionsgemisch einphasig-fest oder -flüssig vorliegt.

Die Abtrennung der Gasphase kann durch den Einsatz von gerührten oder nicht-gerührten Abscheidekesseln oder Kes-

selkaskaden sowie durch den Einsatz von Verdampferapparaten erfolgen, z. B. durch Umlaufverdampfer oder Dünnschichtverdampfer, wie z. B. durch Filmextruder oder durch Ringscheibenreaktoren, 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.

Bevorzugt wird bei einer vorgewählten Temperatur der Druck so eingestellt, daß er kleiner ist als der Gleichgewichtsdampfdruck von Ammoniak, jedoch größer als der Gleichgewichtsdampfdruck der übrigen Komponenten im Reaktionsgemisch bei der vorgegebenen Temperatur. Auf diese Weise kann insbesondere die Abscheidung von Ammoniak begünstigt und somit die Hydrolyse der Säureamidgruppen beschleunigt werden.

In Stufe 1 können Rührkessel, Strömungsrohre oder Kesselkaskaden eingesetzt werden. Bei einer zweiphasigen Fahrweise wird der Einsatz von Kesseln oder einer Reaktionskolonne bevorzugt, während bei einer einphasigflüssigen Fahrweise als bevorzugte Ausführungsform ein Strömungsrohr, versehen mit Füllkörpern, einzusetzen ist. Der Einsatz eines Rohrbündelreaktors, wahlweise mit Füllkörpern ausgerüstet, in der ersten Verfahrensstufe ist ebenfalls möglich und insbesondere bei einer zweiphasigen Fahrweise vorteilhaft, um den Wärmeaustausch zu verbessern und die axiale Rückvermischung der Reaktanden weiter zu verringern.

Als Füllkörper können z. B. Raschig-Ringe oder Sulzer-Mischelemente verwendet werden, um eine schmale Verweilzeitverteilung zu gewährleisten und um die Rückvermischung zu begrenzen.

In einer weiteren Ausführungsform wird der Reaktor der ersten Stufe von oben nach unten durchströmt, wobei dieser wiederum bevorzugt mit Füllkörpern versehen ist, die eine axiale Rückvermischung der Reaktanden einschränken. Hierdurch erreicht das im Reaktor freiwerdende Ammoniak-Gas welches vorwiegend direkt nach dem Eintritt in den Reaktor entsteht, auf kürzestem Weg die Gasphase am Kopf des Reaktors. Die Störung des Strömungsprofils im weiteren Verlauf des Reaktors durch aufsteigende Gasblasen bzw. Konvektion ist deshalb gering.

Bzgl. der Verweilzeit des Reaktionsgemischs in der ersten Stufe bestehen keinerlei Beschränkungen; sie wird jedoch im allgemeinen im Bereich von ungefähr 10 Minuten bis ungefähr 10 Stunden, vorzugsweise zwischen ungefähr 30 Minuten und ungefähr 6 Stunden gewählt.

Obwohl auch bzgl. des Umsatzes an Nitrilgruppen in Stufe 1 keinerlei Beschränkungen existieren, beträgt insbesondere aus wirtschaftlichen Gründen der Umsatz an Nitrilgruppen in Stufe 1 im allgemeinen nicht weniger als ungefähr 70 mol-%, vorzugsweise mindestens ungefähr 95 mol-% und insbesondere ungefähr 97 bis ungefähr 99 mol-%, jeweils bezogen auf die Molzahl an eingesetztem Aminonitril.

Den Umsatz an Nitrilgruppen ermittelt man üblicherweise mittels IR-Spektroskopie (CN-Valenz-Schwingung bei 2247 Wellenzahlen), NMR oder HPLC, bevorzugt durch IR-Spektroskopie.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das Aminonitril/Wasser-Gemisch kontinuierlich mit Hilfe eines Wärmetauschers erhitzt, und das so erhitzte Gemisch in ein auf die gleiche Temperatur temperiertes Reaktionsgefäß, vorzugsweise ein Rohr, das ggf. Einbauten wie Sulzer-Mischelemente enthalten kann, um Rückvermischungen zu vermeiden, eingeführt. Selbstverständlich können das Aminonitril und das Wasser auch getrennt voneinander aufgeheizt werden.

Weiterhin ist es erfindungsgemäß nicht ausgeschlossen, die Umsetzung in Stufe 1 auch in Gegenwart von sauerstoffhaltigen Phosphorverbindungen, insbesondere Phosphorsäure, phosphorige Säure und hypophosphorige Säure sowie deren Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze und Ammoniumsalze wie Na_3PO_4 , NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , NaH_2PO_3 , Na_2HPO_3 , NaH_2PO_2 , K_3PO_4 , KH_2PO_4 , K_2HPO_4 , KH_2PO_3 , K_2HPO_3 , KH_2PO_2 durchzuführen, wobei man das Molverhältnis von ω -Aminonitril zu Phosphorverbindungen im Bereich von 0,01 : 1 bis 1 : 1, bevorzugt von 0,01 : 1 bis 0,1 : 1 wählt.

Desweiteren ist nicht ausgeschlossen, auch bekannte Metalloxide, wie z. B. Titandioxide, Zirkonoxid, Aluminiumoxid, Lanthanoxid, Magnesiumoxid, etc., bevorzugt Titandioxide zur heterogenen Katalyse in den einzelnen Verfahrensstufen einzusetzen, um den Umsatz, insbesondere der Nitrilgruppen zu fördern. Dabei werden die oben genannten Metalloxide nicht in Stufe 4 eingesetzt, können jedoch in Stufen 1 bis 3 eingesetzt werden, wobei der Einsatz in Stufe 1 bevorzugt ist.

Erfindungsgemäß wird das in der ersten Stufe erhaltene Umsetzungsgemisch in Stufe 2 bei einer Temperatur von ungefähr 150 bis ungefähr 400°C, vorzugsweise einer Temperatur im Bereich von ungefähr 220 bis ungefähr 350°C und insbesondere im Bereich von ungefähr 250 bis ungefähr 290°C und einem Druck, der niedriger ist als der Druck in Stufe 1 weiter umgesetzt. Vorzugsweise ist der Druck in der zweiten Stufe mindestens ungefähr $0,5 \times 10^6$ Pa niedriger als der Druck in Stufe 1, wobei im allgemeinen der Druck im Bereich von ungefähr 0,05 bis ungefähr 45×10^6 Pa, vorzugsweise ungefähr 0,5 bis ungefähr 15×10^6 Pa und insbesondere ungefähr 0,5 bis ungefähr 5×10^6 Pa liegt.

Dabei werden in Stufe 2 die Temperatur und der Druck so gewählt, daß eine erste Gasphase und eine erste flüssige oder erste feste Phase oder ein Gemisch aus erster flüssiger und erster fester Phase erhalten werden, und die erste Gasphase von der ersten flüssigen oder ersten festen Phase oder dem Gemisch aus erster flüssiger und erster fester Phase abgetrennt wird.

Die erste gasförmige Phase, die im wesentlichen aus Ammoniak und Wasserdampf besteht, entfernt man im allgemeinen kontinuierlich mit Hilfe einer Destillationsvorrichtung, wie z. B. einer Destillationskolonne. Die bei dieser Destillation ggf. mitabgeschiedenen organischen Bestandteile des Destillats, im überwiegendem Maße nicht umgesetztes Aminonitril, kann in Stufe 1 und/oder Stufe 2 vollständig oder teilweise zurückgeführt werden.

Die Verweilzeit des Umsetzungsgemischs in Stufe 2 unterliegt keinerlei Beschränkungen, beträgt jedoch im allgemeinen ungefähr 10 Minuten bis ungefähr 5 Stunden, vorzugsweise ungefähr 15 Minuten bis ungefähr 4 Stunden.

Die Produktleitung zwischen der ersten und zweiten Stufe enthält ggf. Füllkörper, wie z. B. Raschig-Ringe oder Sulzer-Mischelemente, die eine kontrollierte Entspannung des Umsetzungsgemischs in die Gasphase ermöglichen.

In Stufe 3 wird die erste flüssige oder die erste feste Phase oder das Gemisch aus erster flüssiger und erster fester Phase mit einer gasförmigen oder flüssigen Phase, die Wasser enthält, vorzugsweise Wasser oder Wasserdampf versetzt. Vorzugsweise geschieht dies kontinuierlich. Die Menge an zugegebenem Wasser (als Flüssigkeit) liegt vorzugsweise im Be-

reich von ungefähr 50 bis ungefähr 1500 ml, weiter bevorzugt ungefähr 100 bis ungefähr 500 ml, jeweils bezogen auf 1 kg der ersten flüssigen oder ersten festen Phase oder des Gemischs aus erster flüssiger und erster fester Phase. Durch diesen Wasserzusatz werden in erster Linie die in der Stufe 2 verursachten Wasserverluste kompensiert und die Hydrolyse von Säureamidgruppen im Reaktionsgemisch gefördert. Daraus resultiert als weiterer Vorteil dieser Erfindung, daß das Gemisch der Ausgangsprodukte, wie es in Stufe 1 eingesetzt wird, lediglich mit einem kleinen Wasserüberschuß eingesetzt werden kann. 5

Vorzugsweise wird die Wasser enthaltende gasförmige oder flüssige Phase vor der Einleitung in Stufe 3 in einem Wärmetauscher vorgeheizt und anschließend mit der ersten flüssigen oder der ersten festen Phase oder dem Gemisch aus erster fester und erster flüssiger Phase vermischt. Dabei können ggf. Mischelemente im Reaktor eingesetzt werden, die die Durchmischung der Komponenten fördern. 10

Stufe 3 wird bei einer Temperatur von 150 bis 400°C und einem Druck von 0,1 bis 30×10^6 Pa betrieben.

Dabei können Druck und Temperatur so aufeinander abgestimmt werden, daß das Reaktionsgemisch einphasig-flüssig oder einphasig-fest vorliegt. In einer anderen Ausführungsform werden Druck und Temperatur so gewählt, daß eine flüssige oder eine feste Phase oder ein Gemisch aus fester und flüssiger Phase sowie eine gasförmige Phase erhalten werden. Bei dieser Ausführungsform entspricht die flüssige oder feste Phase oder das Gemisch aus flüssiger und fester Phase dem Produktgemisch, während die gasförmige Phase abgetrennt wird. Dabei kann im Rahmen dieser Stufe die gasförmige Phase sofort von der flüssigen oder festen Phase oder dem Gemisch aus fester oder flüssiger Phase abgetrennt werden, oder das sich innerhalb dieser Stufe bildende Reaktionsgemisch zweiphasig flüssig-gasförmig, fest-gasförmig oder flüssig/fest-gasförmig vorliegen. 15

Bei einer vorgewählten Temperatur kann der Druck so eingestellt werden, daß er kleiner ist als der Gleichgewichtsdampfdruck von Ammoniak, jedoch größer als der Gleichgewichtsdampfdruck der übrigen Komponenten im Reaktionsgemisch bei der vorgegebenen Temperatur. Auf diese Weise kann insbesondere die Abscheidung von Ammoniak begünstigt und somit die Hydrolyse der Säureamidgruppen beschleunigt werden. 20

Die in dieser Stufe einsetzbaren Apparaturen/Reaktoren sind mit denen der Stufe 1, wie oben diskutiert, identisch.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird bei der zweiphasigen Fahrweise der Reaktor der ersten Stufe von oben nach unten durchströmt, wobei dieser wiederum bevorzugt mit Füllkörpern versehen ist, die eine axiale Rückvermischung der Reaktanden einschränken. Hierdurch erreicht das im Reaktor freiwerdende Ammoniak-Gas welches vorwiegend direkt nach dem Eintritt in den Reaktor entsteht, auf kürzestem Weg die Gasphase am Kopf des Reaktors. Die Störung des Strömungsprofils im weiteren Verlauf des Reaktors durch aufsteigende Gasblasen bzw. Konvektion ist deshalb gering. 25

Die Verweilzeit in dieser Stufe unterliegt ebenfalls keinen Beschränkungen, aus wirtschaftlichen Gründen wählt man sie jedoch im allgemeinen im Bereich zwischen ungefähr 10 Minuten bis ungefähr 3 Stunden, vorzugsweise zwischen ungefähr 20 bis ungefähr 90 Minuten. 30

Das in Stufe 3 erhaltene Produktgemisch kann dann, wie weiter unten beschrieben, weiterverarbeitet werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Produktgemisch der Stufe 3 in einer vierten Stufe einer Nachkondensation bei einer Temperatur von ungefähr 200 bis ungefähr 350°C, vorzugsweise einer Temperatur von ungefähr 220 bis 300°C und insbesondere ungefähr 250 bis 270 °C unterworfen. Stufe 4 wird bei einem Druck durchgeführt, der unterhalb des Drucks der Stufe 3 liegt, und vorzugsweise in einem Bereich von ungefähr 5 bis 1000×10^3 Pa, weiter bevorzugt ungefähr 10 bis 300×10^3 Pa liegt. Im Rahmen dieser Stufe werden Temperatur und Druck so gewählt, daß eine zweite Gasphase und eine zweite flüssige oder feste Phase oder ein Gemisch aus zweiter flüssiger und zweiter fester Phase, die das Polyamid enthalten, erhalten werden. 35

Vorzugsweise wird die Nachkondensation gemäß Stufe 4 so durchgeführt, daß die relative Viskosität (gemessen bei einer Temperatur von 25°C und einer Konzentration von 1 g Polymer pro 100 ml in 96 Gew.-%iger Schwefelsäure) des Polyamids einen Wert im Bereich von ungefähr 1,6 bis ungefähr 3,5 einnimmt. 40

In einer bevorzugten Ausführungsform kann man aus der flüssigen Phase gegebenenfalls vorhandenes Wasser mittels eines Inertgases wie Stickstoff austreiben. 45

Die Verweilzeit des Reaktionsgemischs in Stufe 4 richtet sich insbesondere nach der gewünschten relativen Viskosität, der Temperatur, dem Druck und der in Stufe 3 zugesetzten Wassermenge.

Wird die Stufe 3 einphasig betrieben, so können in der Produktleitung zwischen der Stufe 3 und der Stufe 4 ggf. Füllkörper, bestehend z. B. aus Raschig-Ringen oder Sulzer-Mischelementen, eingesetzt werden, welche eine kontrollierte Entspannung des Reaktionsgemischs in der Gasphase ermöglichen. 50

In einer weiteren Ausführungsform kann erfindungsgemäß auf Stufe 3 verzichtet werden und zur Herstellung des Polyamids die Stufen (1), (2) und (4) ausgeführt werden.

Vorzugsweise wird diese Variante wie folgt durchgeführt:

In Stufe 1 wird mindestens ein Aminoalkylnitril mit einem Überschuß an Wasser auf eine Temperatur im Bereich von ungefähr 250 bis ungefähr 350°C und einem Druck von ungefähr 4 bis 30×10^6 Pa erhitzt, wobei man Druck und Temperatur so aufeinander abstimmt, daß das Reaktionsgemisch einphasig flüssig vorliegt, und wobei der Umsatz an Nitrilgruppen nicht kleiner als 95 mol-%, bezogen auf die Mol-Zahl an eingesetztem Aminoalkylnitril, beträgt, wobei ein Umsetzungsgemisch erhalten wird. 55

Das Umsetzungsgemisch wird in Stufe 2 bei einer Temperatur im Bereich von ungefähr 220 bis ungefähr 300°C und einem Druck im Bereich von ungefähr 1 bis 7×10^6 Pa behandelt, wobei der Druck in der zweiten Stufe mindestens $0,5 \times 10^6$ Pa niedriger ist als in Stufe 1. Gleichzeitig wird die entstandene erste Gasphase von der ersten flüssigen Phase abgetrennt. 60

Die in Stufe 2 erhaltene erste flüssige Phase wird in Stufe 3 bei einer Temperatur im Bereich von ungefähr 220 bis 300°C und einem Druck im Bereich von ungefähr 10 bis 300×10^6 Pa behandelt, wobei die dabei entstehende zweite, Wasser und Ammoniak enthaltende Gasphase von der zweiten flüssigen Phase abgetrennt wird. Innerhalb dieser Stufe wird die relative Viskosität (gemessen wie oben definiert) des erhaltenen Polyamids auf einen gewünschten Wert im Bereich von ungefähr 1,6 bis ungefähr 3,5 durch Wahl der Temperatur und der Verweilzeit eingestellt. 65

Anschließend wird die so erhaltene zweite flüssige Phase nach üblichen Methoden ausgetragen und, falls dies erwünscht ist, aufgearbeitet.

Die oben beschriebenen Verfahren, d. h. die erfindungsgemäße Abfolge der Stufen (1) bis (3) oder (1), (2) und (4) oder (1) bis (4) kann entweder diskontinuierlich, d. h. in einem Reaktor zeitlich nacheinander, oder kontinuierlich, d. h. in aufeinanderfolgenden Reaktoren zur gleichen Zeit, durchgeführt werden. Selbstverständlich ist es auch möglich, einen Teil der Stufen, beispielsweise Stufen (1) und (2) kontinuierlich und die restliche(n) Stufe(n) diskontinuierlich ausgeführt werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann mindestens eine der in den jeweiligen Stufen erhaltenen Gasphasen in mindestens eine der vorhergehenden Stufen zurückgeführt werden.

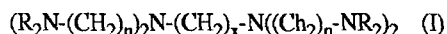
Es ist weiterhin bevorzugt, daß in Stufe 1 oder in Stufe 3 oder sowohl in Stufe 1 als auch in Stufe 3 die Temperatur und der Druck so gewählt werden, daß eine flüssige oder eine feste Phase oder ein Gemisch aus flüssiger und fester Phase und eine gasförmige Phase erhalten werden, und die gasförmige Phase abgetrennt wird.

Ferner kann man im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens auch eine Kettenverlängerung oder eine Verzweigung oder eine Kombination aus beidem durchführen. Dazu werden dem Fachmann bekannte Substanzen zur Verzweigung bzw. Kettenverlängerung von Polymeren in den einzelnen Stufen zugesetzt. Vorzugsweise werden diese Substanzen in Stufe 3 oder 4 zugesetzt.

Als einsetzbare Substanzen sind zu nennen:

Trifunktionelle Amine oder Carbonsäuren als Vernetzer. Beispiele geeigneter mindestens trifunktioneller Amine oder Carbonsäuren sind beschrieben in der EP-A-0 345 648. 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 befähigten 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



in der

35 R¹ H oder $-(CH_2)_n-NR_1^1$ mit

R² H oder $-(CH_2)_n-NR_2^2$ mit

R³ H oder $-(CH_2)_n-NR_3^3$ mit

R⁴ H oder $-(CH_2)_n-NH_2$ ist,

n einen ganzzahligen Wert von 2 bis 6 hat und

40 x einen ganzzahligen Wert von 2 bis 14 hat.

Vorzugsweise weist n einen ganzzahligen Wert von 3 oder 4, insbesondere 3 und 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 $-(CH_2)_n-NH_2$.

Geeignete Carbonsäuren sind solche mit 3 bis 10 Carbonsäuregruppen, vorzugsweise 3 oder 4 Carbonsäuregruppen. 45 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'-Biphersyltetracarbonsäure-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-Benzotricarbonsäure (Trimesinsäure) und 1,2,4,5-Benzotetracarbonsäure. 50 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 55 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 den trifunktionellen Carbonsäuren enthalten sein und umgekehrt.

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

Difunktionelle Carbonsäuren oder difunktionelle Amine als Kettenverlängerungsmittel. Sie weisen somit 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 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 C₁₋₁₄-Alkylendiamin,

vorzugsweise C₂₋₆-Alkylendiamin, beispielsweise Hexylendiamin. Sie können zudem cycloaliphatisch sein. Beispiele sind Isophorondiamin, Dicycycan, Laromin. Verzweigte aliphatische Diamine sind ebenfalls verwendbar, ein Beispiel ist Vestamin TMD (Trimethylhexamethylendiamin, hergestellt von der Hüls AG). Zudem können die Diamine aromatisch-aliphatisch sein, beispielsweise kann n-Xylendiamin verwendet werden. Die gesamten Amine können jeweils durch C₁₋₁₂, vorzugsweise C₁₋₁₄-Alkylreste am Kohlenstoffgerüst substituiert sein.

Difunktionelle Carbonsäuren sind beispielsweise solche, die mit difunktionellen Diaminen Salze bilden. Es können lineare aliphatische Dicarbonsäuren sein, die vorzugsweise C₄₋₂₀-Dicarbonsäuren sind. Beispiele sind Adipinsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Suberinsäure. Sie können zudem aromatisch sein. Beispiele sind Isophthalsäure, Terephthalsäure, Naphthalindicarbonsäure, wie auch dimersierte Fettsäuren.

Die difunktionellen Grundbausteine (c) werden vorzugsweise in Mengen von 1 bis 55, besonders bevorzugt 1 bis 30, insbesondere 1 bis 15 µm/g Polyamid eingesetzt.

Erfindungsgemäß trägt man das in Stufe 3 erhaltene Produktgemisch oder die zweite flüssige oder zweite feste Phase oder das Gemisch aus zweiter flüssiger und zweiter fester Phase (aus Stufe 4), die das Polyamid enthalten, vorzugsweise eine Polymerschmelze, nach üblichen Methoden, beispielsweise mit Hilfe einer Pumpe, aus dem Reaktionsgefäß aus. Anschließend kann man das erhaltene Polyamid nach an sich bekannten Methoden, wie sie z. B. in der DE-A 43 21 683 (S. 3, Z. 54 bis S. 4, Z. 3) ausführlich beschrieben sind, aufarbeiten.

In einer bevorzugten Ausführungsform kann man den Gehalt von erfindungsgemäße erhaltenem Polyamid-6 an cyclischem Dimer weiter reduzieren, indem man das Polyamid zuerst mit einer wäßrigen Lösung von Caprolactam und anschließend mit Wasser extrahiert und/oder der Gasphasenextraktion (beispielsweise beschreiben in der EP-A 28 49 68) unterwirft. Die bei dieser Nachbehandlung anfallenden niedermolekularen Bestandteile wie Caprolactam und seine linearen sowie cyclischen Oligomere, kann man in die erste und/oder zweite und/oder dritte Stufe zurückführen.

Dem Ausgangsmonomer bzw. Monomergemisch in allen Stufen können bevorzugt in der vierten Stufe, übliche Zusatz- und Füllstoffe wie Pigmente, insbesondere Titandioxid (Anatas und/oder Rutil), Siliciumdioxid und Talk, Kettenregler wie aliphatische und aromatische Carbon- und Dicarbonsäuren wie Propionsäure, Essigsäure, Benzoesäure, Terephthalsäure sowie Triacetondiamin, Stabilisatoren wie Kupfer(I)halogenide und Alkalimetallhalogenide, Nukleierungsmittel wie Magnesiumsilikat oder Bornitrid, Katalysatoren wie phosphorige Säure sowie Antioxidantien in Mengen im Bereich von 0,01 bis 5, bevorzugt von 0,2 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Menge an eingesetzten Monomeren, zugesetzt werden.

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung ein Polyamid, herstellbar durch

- (1) Umsetzung mindestens eines Aminonitrils mit Wasser bei einer Temperatur von 100 bis 360°C, und einem Druck von 0,1 bis 35×10^6 Pa, wobei ein Umsetzungsgemisch erhalten wird,
- (2) weitere Umsetzung des Umsetzungsgemischs bei einer Temperatur von 150 bis 400°C und einem Druck, der niedriger ist, als der Druck in Stufe 1, wobei die Temperatur und der Druck so gewählt werden, daß eine erste Gasphase und eine erste flüssige oder eine erste feste Phase oder ein Gemisch aus erster fester und erster flüssiger Phase erhalten werden, und die erste Gasphase von der ersten flüssigen oder der ersten festen Phase oder dem Gemisch aus erster flüssiger und erster fester Phase abgetrennt wird, und
- (3) Versetzen der ersten flüssigen oder der ersten festen Phase oder des Gemischs aus erster flüssiger und erster fester Phase mit einer gasförmigen oder flüssigen Phase, die Wasser enthält, bei einer Temperatur von 150 bis 360°C, und einem Druck von 0,1 bis 30×10^6 Pa, wobei ein Produktgemisch erhalten wird,

ein Polyamid, herstellbar durch

- (1) Umsetzung mindestens eines Aminonitrils mit Wasser bei einer Temperatur von 100 bis 360°C, und einem Druck von 0,1 bis 35×10^6 Pa, wobei ein Umsetzungsgemisch erhalten wird, (2) weitere Umsetzung des Umsetzungsgemischs bei einer Temperatur von 150 bis 400°C und einem Druck, der niedriger ist, als der Druck in Stufe 1, wobei die Temperatur und der Druck so gewählt werden, daß eine erste Gasphase und eine erste flüssige oder eine erste feste Phase oder ein Gemisch aus erster fester und erster flüssiger Phase erhalten werden, und die erste Gasphase von der ersten flüssigen oder der ersten festen Phase oder dem Gemisch aus erster flüssiger und erster fester Phase abgetrennt wird, und
- (3) Versetzen der ersten flüssigen oder der ersten festen Phase oder des Gemischs aus erster flüssiger und erster fester Phase mit einer gasförmigen oder flüssigen Phase, die Wasser enthält, bei einer Temperatur von 150 bis 360°C, und einem Druck von 0,1 bis 30×10^6 Pa, wobei ein Produktgemisch erhalten wird.
- (4) Nachkondensation des Produktgemischs bei einer Temperatur von 200 bis 350°C und einem Druck, der niedriger ist als der Druck der Stufe 3, wobei die Temperatur und der Druck so gewählt werden, daß eine zweite, Wasser und Ammoniak enthaltende Gasphase und eine zweite flüssige oder zweite feste Phase oder ein Gemisch aus zweiter flüssiger und zweiter fester Phase, die (das) jeweils das Polyamid enthält, erhalten werden, und

ein Polyamid, herstellbar durch

- (1) Umsetzung mindestens eines Aminonitrils mit Wasser bei einer Temperatur von 100 bis 360°C, und einem Druck von 0,1 bis 35×10^6 Pa, wobei ein Umsetzungsgemisch erhalten wird,
- (2) weitere Umsetzung des Umsetzungsgemischs bei einer Temperatur von 150 bis 400°C und einem Druck, der niedriger ist, als der Druck in Stufe 1, wobei die Temperatur und der Druck so gewählt werden, daß eine erste Gasphase und eine erste flüssige oder eine erste feste Phase oder ein Gemisch aus erster fester und erster flüssiger Phase erhalten werden, und die erste Gasphase von der ersten flüssigen oder der ersten festen Phase oder dem Gemisch aus erster flüssiger und erster fester Phase abgetrennt wird, und
- (4) Nachkondensation der ersten flüssigen oder ersten festen Phase oder des Gemischs aus erster flüssiger und er-

ster fester Phase, bei einer Temperatur von 200 bis 350°C und einem Druck, der niedriger ist als der Druck der Stufe 3, wobei die Temperatur und der Druck so gewählt werden, daß eine zweite, Wasser und Ammoniak enthaltende Gasphase und eine zweite flüssige oder zweite feste Phase oder ein Gemisch aus zweiter flüssiger und zweiter fester Phase, die (das) jeweils das Polyamid enthält, erhalten werden.

Die erfindungsgemäß erhaltenen bzw. erfindungsgemäßen Polyamide, insbesondere Polyamid-6 und dessen Copolymere, kann man zur Herstellung von Fasern und Werkstoffen verwenden.

BEISPIELE

Beispiel 1

Die Bestimmung der AEG (Aminoendgruppen) und CEG (Carboxylendgruppen) erfolgte nach der in der WO 95/01389 (S.6, Z.35 bis S.7, Z.40) beschriebenen Methode.

Die Bestimmung der flüchtigen Basen erfolgte nach Parnas-Wagner durch Hydrolyse des Polyamids mit HCl, Freisetzung der Basen mit NaOH, anschließende Wasserdampfdestillation (nach Parnas) der freigesetzten Basen in eine Vorlage mit HCl und schließlich Rücktitration der überschüssigen HCl mit NaOH. Aus der Differenz an eingesetzter HCl in der Vorlage und zurücktitrierter HCl läßt sich der Gehalt an flüchtigen Basen (in mg NH₃/kg) errechnen.

Der Umsatz an Nitrilgruppen wurde IR-spektroskopisch mittels FTIR anhand der für die -CN-Gruppe charakteristischen Bande bei 2247 cm⁻¹ ermittelt.

Die relative Viskosität (RV) wurde bei einer Temperatur von 25°C und einer Konzentration von 1 g Polymer pro 100 ml in 96 Gew.-%iger Schwefelsäure bestimmt.

Bei allen aufgelisteten Versuchen wurde im Laborautoklaven diskontinuierlich (3 h, 250°C, 10⁵ Pa (1 bar)) nachkondensiert (Stufe 4).

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Beispiel 2

In der untenstehenden Tabelle sind die Versuchsbedingungen in Stufe 1 und 2 angegeben. Die Temperatur in der vierten Stufe betrug 270°C, der Druck 10⁵ Pa (1 bar) und die Verweilzeit 1,5 h.

Stufe 1					Stufe 2				
ACN/ H ₂ O [mol]	Zeit [min]	T (°C)	p [bar]	ACN- Umsatz [%]	Zeit [min]	T [°C]	p [bar]	RV	flüssige Basen [mg NH ₃ /kg]
1:6	200	250	90	97	240	252	36	2,14	240

AEG: 65 mmol/kg

CEG: 55 mmol/kg

AEG/CEG = 1,18

TABELLE 1

Stufe 1			Stufe 2			Stufe 3				Polyamid		
VD [min]	T [°C]	P [bar]	VD [min]	T [°C]	P [Bar]	WZ [%]	P [bar]	T [°C]	VD [min]	RV	CEG [mequ/kg]	flü. Basen [mg NH ₃ /kg]
180	252	90	100	254	40	30	44	250	300	2,06	70,6	110
180	252	90	100	254	36	60	40	250	300	2,07	74,6	100
180	252	90	100	252	36,5	10	40	246	300	2,16	56,9	480
180	261	88	100	252	26	30	30	261	300	2,26	65,4	245
360	260	86	200	251	22	60	30	254	600	2,01	88,1	96
360	260	87	200	251	21	30	28	255	600	2,01	90	160

VD = Verweildauer

WZ = Wasserzusatz in %, bezogen auf den Eingangsstrom des ACN/Wasser-Gemischs in Stufe 1

Vergleichsbeispiele

Die untenstehende Tabelle gibt die Produktkennzahlen von Produkten, hergestellt nach dem Stand der Technik - Bsp. 1 der US 5 109 104 und Bsp. 1 aus US 2 245 129 - wieder.

448
143

	RV	CEG[mequ/kg]	flü. Basen [mg NH ₃ /kg]
US 5 109 104	1,76	19	1910
US 2 245 129	1,82	10	3150

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Polyamids durch Umsetzung mindestens eines Aminonitrils mit Wasser, das die folgenden Stufen umfaßt:

- (1) Umsetzung mindestens eines Aminonitrils mit Wasser bei einer Temperatur von 100 bis 360°C, und einem Druck von 0,1 bis 35×10^6 Pa, wobei ein Umsetzungsgemisch erhalten wird,
- (2) weitere Umsetzung des Umsetzungsgemischs bei einer Temperatur von 150 bis 400°C und einem Druck, der niedriger ist, als der Druck in Stufe 1, wobei die Temperatur und der Druck so gewählt werden, daß eine erste Gasphase und eine erste flüssige oder eine erste feste Phase oder ein Gemisch aus erster fester und erster flüssiger Phase erhalten werden, und die erste Gasphase von der ersten flüssigen oder der ersten festen Phase oder dem Gemisch aus erster flüssiger und erster fester Phase abgetrennt wird, und
- (3) Versetzen der ersten flüssigen oder der ersten festen Phase oder des Gemischs aus erster flüssiger und erster fester Phase mit einer gasförmigen oder flüssigen Phase, die Wasser enthält, bei einer Temperatur von 150 bis 360°C, und einem Druck von 0,1 bis 30×10^6 Pa, wobei ein Produktgemisch erhalten wird.

2. Verfahren zur Herstellung eines Polyamids durch Umsetzung mindestens eines Aminonitrils mit Wasser, das die folgenden Stufen umfaßt:

- (1) Umsetzung mindestens eines Aminonitrils mit Wasser bei einer Temperatur von 100 bis 360°C, und einem Druck von 0,1 bis 35×10^6 Pa, wobei ein Umsetzungsgemisch erhalten wird,
- (2) weitere Umsetzung des Umsetzungsgemischs bei einer Temperatur von 150 bis 400°C und einem Druck, der niedriger ist, als der Druck in Stufe 1, wobei die Temperatur und der Druck so gewählt werden, daß eine erste Gasphase und eine erste flüssige oder eine erste feste Phase oder ein Gemisch aus erster fester und erster flüssiger Phase erhalten werden, und die erste Gasphase von der ersten flüssigen oder der ersten festen Phase oder dem Gemisch aus erster flüssiger und erster fester Phase abgetrennt wird, und
- (3) Versetzen der ersten flüssigen oder der ersten festen Phase oder des Gemischs aus erster flüssiger und erster fester Phase mit einer gasförmigen oder flüssigen Phase, die Wasser enthält, bei einer Temperatur von 150 bis 360°C, und einem Druck von 0,1 bis 30×10^6 Pa, wobei ein Produktgemisch erhalten wird.
- (4) Nachkondensation des Produktgemischs bei einer Temperatur von 200 bis 350°C und einem Druck, der niedriger ist als der Druck der Stufe 3, wobei die Temperatur und der Druck so gewählt werden, daß eine zweite, Wasser und Ammoniak enthaltende Gasphase und eine zweite flüssige oder zweite feste Phase oder ein Gemisch aus zweiter flüssiger und zweiter fester Phase, die (das) jeweils das Polyamid enthält, erhalten werden.

3. Verfahren zur Herstellung eines Polyamids durch Umsetzung mindestens eines Aminonitrils mit Wasser, das die folgenden Stufen umfaßt:

- (1) Umsetzung mindestens eines Aminonitrils mit Wasser bei einer Temperatur von 100 bis 360°C, und einem Druck von 0,1 bis 35×10^6 Pa, wobei ein Umsetzungsgemisch erhalten wird,
- (2) weitere Umsetzung des Umsetzungsgemischs bei einer Temperatur von 150 bis 400°C und einem Druck, der niedriger ist, als der Druck in Stufe 1, wobei die Temperatur und der Druck so gewählt werden, daß eine erste Gasphase und eine erste flüssige oder eine erste feste Phase oder ein Gemisch aus erster fester und erster flüssiger Phase erhalten werden, und die erste Gasphase von der ersten flüssigen oder der ersten festen Phase oder dem Gemisch aus erster flüssiger und erster fester Phase abgetrennt wird, und
- (4) Nachkondensation der ersten flüssigen oder der ersten festen Phase oder des Gemischs aus erster flüssiger und erster fester Phase bei einer Temperatur von 200 bis 350°C und einem Druck, der niedriger ist als der Druck der Stufe 3, wobei die Temperatur und der Druck so gewählt werden, daß eine zweite, Wasser und Ammoniak enthaltende Gasphase und eine zweite flüssige oder zweite feste Phase oder ein Gemisch aus zweiter flüssiger und zweiter fester Phase, die (das) jeweils das Polyamid enthält, erhalten werden.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei in Stufe 1 oder in Stufe 3 oder sowohl in Stufe 1 als auch in Stufe 3 die Temperatur und der Druck so gewählt werden, daß eine flüssige oder eine feste Phase oder ein Gemisch aus flüssiger und fester Phase und eine gasförmige Phase erhalten werden, und die gasförmige Phase abgetrennt wird.

5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Umsetzung gemäß Stufe 1 bis zu einem Umsatz an Nitril-Gruppen von mindestens 95 mol-%, bezogen auf die Molzahl an eingesetztem Aminonitril, durchgeführt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1, 2, 4 oder 5, wobei in Stufe 3 die gasförmige oder flüssige Phase, die Wasser enthält, in einer Menge von 50 bis 1500 ml Wasser pro 1 kg erste flüssige oder erste feste Phase oder Ge-

449
144

misch aus erster flüssiger und erster fester Phase zugesetzt wird.

7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Stufen 1 bis 3, 1, 2 und 4 oder 1 bis 4 kontinuierlich durchgeführt werden.

8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei mindestens eine der in den jeweiligen Stufen erhaltenen Gasphasen in mindestens eine der vorhergehenden Stufen zurückgeführt wird.

9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei als Aminonitril ein ω -Aminoalkylnitril mit einem Alkylrest ($-\text{CH}_2-$) von 4 bis 12 C-Atomen oder ein Aminoalkylarylnitril mit 8 bis 13 C-Atomen umgesetzt wird.

10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei als Aminonitril folgendes Gemisch eingesetzt wird: von 50 bis 99,99 Gew.-% 6-Aminocapronitril,

von 0,01 bis 50 Gew.-% mindestens einer Dicarbonsäure, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus aliphatischen C_4 - C_{10} - α,ω -Dicarbonsäuren, aromatischen C_8 - C_{12} -Dicarbonsäuren und C_5 - C_8 -Cycloalkandicarbonsäuren,

von 0 bis 50 Gew.-% eines α,ω -Diamins mit 4-10 Kohlenstoffatomen,

von 0 bis 50 Gew.-% eines α,ω - C_2 - C_{12} -Dinitrils sowie

von 0 bis 50 Gew.-% einer α,ω - C_5 - C_{12} -Aminosäure oder des entsprechenden Lactams,

wobei die Summe der einzelnen Gew.-%-Angaben 100% beträgt.

11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei eine Kettenverlängerung oder eine Kettenverzweigung oder eine Kombination aus beiden durchgeführt wird.

12. Polyamid, herstellbar durch

(1) Umsetzung mindestens eines Aminonitrils mit Wasser bei einer Temperatur von 100 bis 360°C, und einem Druck von 0,1 bis 35×10^6 Pa, wobei ein Umsetzungsgemisch erhalten wird,

(2) weitere Umsetzung des Umsetzungsgemischs bei einer Temperatur von 150 bis 400°C und einem Druck, der niedriger ist, als der Druck in Stufe 1, wobei die Temperatur und der Druck so gewählt werden, daß eine erste Gasphase und eine erste flüssige oder eine erste feste Phase oder ein Gemisch aus erster fester und erster flüssiger Phase erhalten werden, und die erste Gasphase von der ersten flüssigen oder der ersten festen Phase oder dem Gemisch aus erster flüssiger und erster fester Phase abgetrennt wird, und

(3) Versetzen der ersten flüssigen oder der ersten festen Phase oder des Gemischs aus erster flüssiger und erster fester Phase mit einer gasförmigen oder flüssigen Phase, die Wasser enthält, bei einer Temperatur von 150 bis 360°C, und einem Druck von 0,1 bis 30×10^6 Pa, wobei ein Produktgemisch erhalten wird.

13. Polyamid, herstellbar durch

(1) Umsetzung mindestens eines Aminonitrils mit Wasser bei einer Temperatur von 100 bis 360°C, und einem Druck von 0,1 bis 35×10^6 Pa, wobei ein Umsetzungsgemisch erhalten wird,

(2) weitere Umsetzung des Umsetzungsgemischs bei einer Temperatur von 150 bis 400°C und einem Druck, der niedriger ist, als der Druck in Stufe 1, wobei die Temperatur und der Druck so gewählt werden, daß eine erste Gasphase und eine erste flüssige oder eine erste feste Phase oder ein Gemisch aus erster fester und erster flüssiger Phase erhalten werden, und die erste Gasphase von der ersten flüssigen oder der ersten festen Phase oder dem Gemisch aus erster flüssiger und erster fester Phase abgetrennt wird, und

(3) Versetzen der ersten flüssigen oder der ersten festen Phase oder des Gemischs aus erster flüssiger und erster fester Phase mit einer gasförmigen oder flüssigen Phase, die Wasser enthält, bei einer Temperatur von 150 bis 360°C, und einem Druck von 0,1 bis 30×10^6 Pa, wobei ein Produktgemisch erhalten wird.

(4) Nachkondensation des Produktgemischs bei einer Temperatur von 200 bis 350°C und einem Druck, der niedriger ist als der Druck der Stufe 3, wobei die Temperatur und der Druck so gewählt werden, daß eine zweite, Wasser und Ammoniak enthaltende Gasphase und eine zweite flüssige oder zweite feste Phase oder ein Gemisch aus zweiter flüssiger und zweiter fester Phase, die (das) jeweils das Polyamid enthält, erhalten werden.

14. Polyamid, herstellbar durch

(1) Umsetzung mindestens eines Aminonitrils mit Wasser bei einer Temperatur von 100 bis 360°C, und einem Druck von 0,1 bis 35×10^6 Pa, wobei ein Umsetzungsgemisch erhalten wird,

(2) weitere Umsetzung des Umsetzungsgemischs bei einer Temperatur von 150 bis 400°C und einem Druck, der niedriger ist, als der Druck in Stufe 1, wobei die Temperatur und der Druck so gewählt werden, daß eine erste Gasphase und eine erste flüssige oder eine erste feste Phase oder ein Gemisch aus erster fester und erster flüssiger Phase erhalten werden, und die erste Gasphase von der ersten flüssigen oder der ersten festen Phase oder dem Gemisch aus erster flüssiger und erster fester Phase abgetrennt wird, und

(4) Nachkondensation der ersten flüssigen oder ersten festen Phase oder des Gemischs aus erster flüssiger und erster fester Phase bei einer Temperatur von 200 bis 350°C und einem Druck, der niedriger ist als der Druck der Stufe 3, wobei die Temperatur und der Druck so gewählt werden, daß eine zweite, Wasser und Ammoniak enthaltende Gasphase und eine zweite flüssige oder zweite feste Phase oder ein Gemisch aus zweiter flüssiger und zweiter fester Phase, die (das) jeweils das Polyamid enthält, erhalten werden.



US005674973A

450
145**United States Patent** [19]
Pipper et al.[11] **Patent Number:** **5,674,973**
[45] **Date of Patent:** **Oct. 7, 1997****[54] CONTINUOUS PRODUCTION OF LOW MOLECULAR WEIGHT POLYAMIDES****[75] Inventors:** Gunter Pipper, Bad Duerkheim;
Andreas Kleinke, Ludwigshafen; Peter
Hildenbrand, Karlsruhe, all of
Germany**[73] Assignee:** BASF Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen, Germany**[21] Appl. No.:** 578,703**[22] PCT Filed:** Jun. 20, 1994**[86] PCT No.:** PCT/EP94/01998

§ 371 Date: Dec. 28, 1995

§ 102(e) Date: Dec. 28, 1995

[87] PCT Pub. No.: WO95/01389

PCT Pub. Date: Jan. 12, 1995

[30] Foreign Application Priority Data

Jun. 20, 1994 [DE] Germany 43 21 683.8

[51] Int. Cl.⁶ C08G 69/14; C08G 69/26;
C08G 69/28**[52] U.S. Cl.** 528/323; 528/325; 528/326;
528/335; 528/336; 528/339; 528/340; 528/347;
528/348**[58] Field of Search** 528/320, 348,
528/347, 325, 326, 335, 336, 339, 340**[56] References Cited****U.S. PATENT DOCUMENTS**

4,049,638 9/1977 Doerfel et al. 528/335

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

284 968 10/1988 European Pat. Off. .

530 592 3/1993 European Pat. Off. .

24 43 566 4/1976 Germany .

206 999 2/1984 Germany .

Primary Examiner—Samuel A. Acquah*Assistant Examiner*—P. Hampton Hightower*Attorney, Agent, or Firm*—Keil & Weinkauff**[57]****ABSTRACT**

A process for the continuous production of polyamides from a mixture of at least one lactam and water and, if required, other monomer units and/or conventional additives and fillers under polyamide-forming conditions, where the mixture of the starting materials is heated in liquid phase in a first reaction zone until a conversion of at least 70% is reached, and undergoes adiabatic decompression and further polymerization in another reaction zone, wherein, in the first reaction zone, 0.5–7% by weight of water are employed, the temperature is increased to the range from 220° to 310° C., and polymerization is carried out until a conversion of at least 85% is reached and, in the second reaction zone, after the decompression further polymerization is carried out in the range from 215° to 300° C. without heat input.

13 Claims, No Drawings

1

CONTINUOUS PRODUCTION OF LOW MOLECULAR WEIGHT POLYAMIDES

This application is a 371 of PCT/EP 94/01998 Jun. 20, 1994.

BACKGROUND OF THE INVENTION

1. Field of the Invention

The present invention relates to an improved process for the continuous production of polyamides from a mixture of at least one lactam and water and, if required, other monomer units and/or conventional additives and fillers under polyamide-forming conditions, where the mixture of the starting materials is heated in liquid phase in a first reaction zone until a conversion of at least 70% is reached, and undergoes adiabatic decompression and further polymerization in another reaction zone.

The invention also relates to low molecular weight polycaprolactam having a molecular weight in the range from 3000 to 1400 g/mol, to the use of this polycaprolactam for the production of granular polycaprolactam and high molecular weight polycaprolactam, and to a process for producing high molecular weight polycaprolactam from this low molecular weight polycaprolactam.

2. Description of the Related Art

DE-A 24 43 566 describes a process for the continuous production of polyamides by progressive movement of a mixture of one or more lactams and 1-15% by weight of water and, where appropriate, other polyamide-forming compounds, in which the mixture of the starting materials is heated in a first reaction zone to 210°-330° C., and the polycondensation mixture is adiabatically decompressed in another reaction zone and subsequently polymerization is completed in further reaction stages to give high molecular weight polyamides, where

- a) the mixture of the starting materials in the first reaction zone is heated under pressures which are above the appropriate vapor pressures of the starting materials and prevent the formation of a vapor phase for from 5 minutes to 2 hours, preferably 10 minutes to 1 hour, until a conversion of at least 70%, and preferably 80%, is reached;
- b) the polycondensation mixture is decompressed in the second zone to pressures of 1-11 bar, preferably 1-6 bar, and immediately thereafter is heated in a third reaction zone, preferably together with the steam formed in the decompression, with input of heat and evaporation of most of the water under the pressure after decompression or a lower pressure, within less than 10 minutes, preferably less than 5 minutes, to 250°-350° C., preferably 260°-280° C., and
- c) the polymerization mixture is separated from the water vapor in a fourth reaction zone and polymerization is completed in further reaction stages to give high molecular weight polyamides.

However, the disadvantage of this process is that the melt viscosity of the resulting polycaprolactam is too high. Thus, a high melt viscosity usually gives rise to problems in conveying the melt and dissipating the heat of reaction. These problems usually result in caking within the reactor system which leads, inter alia, to reductions in quality. Furthermore, the space-time yield of the process disclosed in DE-A 24 43 566 is too low. In addition, low molecular weight polycaprolactam cannot be obtained with a conversion of more than 85% as disclosed in DE-A 24 43 566.

2

It is an object of the present invention to provide an improved process for producing polyamides which does not have these disadvantages.

SUMMARY OF THE INVENTION

We have found that this improved process for producing polyamides is achieved by a process for the continuous production of polyamides from a mixture of at least one lactam and water and, if required, other monomer units and/or conventional additives and fillers under polyamide-forming conditions, where the mixture of the starting materials is heated in liquid phase in a first reaction zone until a conversion of at least 70% is reached, and undergoes adiabatic decompression and further polymerization in another reaction zone, wherein, in the first reaction zone, 0.5-7% by weight of water are employed, the temperature is increased to the range from 220° to 310° C., and polymerization is carried out until a conversion of at least 85% is reached and, in the second reaction zone, after the decompression further polymerization is carried out in the range from 215° to 300° C. without heat input.

We have furthermore found low molecular weight polycaprolactam having a molecular weight in the range from 3000 to 14000 g/mol, the use of this polycaprolactam for the production of granular polycaprolactam and high molecular weight polycaprolactam, and a process for the production of high molecular weight polycaprolactam from this low molecular weight polycaprolactam.

It is possible to use as lactam, for example, caprolactam, ϵ -antholactam, caprylactam and lauroactam as well as mixtures thereof, preferably caprolactam.

Examples of further monomer units which can be employed are dicarboxylic acids such as alkanedicarboxylic acids having 6-12 carbon atoms, in particular 6-10 carbon atoms, such as adipic acid, pimelic acid, suberic acid, azelaic acid or sebacic acid as well as terephthalic acid and isophthalic acid, diamines such as C_4 - C_{12} -alkylenediamines, in particular having 4-8 carbon atoms, such as hexamethylenediamine, tetramethylenediamine or octamethylenediamine, also *m*-xylylenediamine, bis(4-aminophenyl)methane, 2,2-bis(4-aminophenyl)propane or bis(4-aminocyclohexyl)methane, as well as mixtures of dicarboxylic acids and diamines, each in any desired combinations, but preferably in the equivalent ratio to one another such as hexamethylenediammonium adipate, hexamethylenediammonium terephthalate or tetramethylenediammonium adipate, preferably hexamethylenediammonium adipate and hexamethylenediammonium terephthalate, in amounts in the range from 0 to 60, preferably from 10 to 50% of the total weight of monomers. Now of special industrial importance are polycaprolactam and polyamides composed of caprolactam, hexamethylenediamine and adipic acid, isophthalic acid and/or terephthalic acid.

DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

In a preferred embodiment, caprolactam and hexamethylenediammonium adipate (AH salt) are employed, the AH salt being in the form of an aqueous solution. The molar ratio of caprolactam to AH salt is normally chosen to be in the range from 99.95:0.05 to 80:20, preferably from 95:5 to 85:15.

Conventional additives and fillers which can be employed are pigments such as titanium dioxide, silicon dioxide or talc, chain regulators such as aliphatic and aromatic carboxylic and dicarboxylic acids such as propionic acid or

3

terephthalic acid, stabilizers such as copper(I) halides and alkali metal halides, nucleating agents such as magnesium silicate or boron nitride, catalysts such as phosphorous acid and antioxidants in amounts in the range from 0 to 5, preferably from 0.05 to 1, % of the total weight of monomers. The additives are usually added before the granulation and before, during or after, preferably after, the polymerization.

The process according to the invention is usually carried out in such a way that a mixture of lactam and 0.5-7, preferably 1-4.5, particularly preferably 2-3, % by weight of water, which is expediently preheated to 75°-90° C., is introduced into a reaction vessel, and the mixture is then heated to 220-310, preferably 240°-290° C.

The reaction vessel advantageously contains fittings such as arranged mixing elements (e.g. Sulzer packings) or dumped mixing elements (e.g. Raschig rings, beads or Pall rings) so that preferably a minimum residence time of the monomers in the melt is ensured (to achieve a high conversion) and zones where there is only minimal or no transport of the melt (dead zones) and back-mixing are avoided where possible.

The reaction pressure is chosen according to the invention so that the mixture is in the form of a single liquid phase. This is advantageous because the development of gas cushions generally causes pulsatile flow which would result in back-mixing and non-uniform polymerization. The pressure is in the range from 5 to 30, preferably from 8 to 18, bar (absolute).

The residence time, which depends essentially on the temperature, pressure and water content of the reaction mixture, is chosen according to the invention to be in the range from 2 to 4 h, preferably from 2 to 2.5 h. The conversions obtained with reaction times of less than 2 h and a water content below 1% by weight are generally less than 86%. Reaction times of more than 4 h generally result in poor space-time yields, and this is also associated with larger and more technically elaborate reactors.

The use of caprolactam in the process according to the invention normally results, after the first reaction zone, in a polycaprolactam having a molecular weight in the range from 3000 to 9000, preferably from 5000 to 6700, g/mol. The total end-group concentration in this case is generally in the range from 220 to 670, preferably from 300 to 400, mmol/kg, and the melt viscosity is in the range from 100 to 10000, preferably from 200 to 4000 mPas (at 270° C.).

The conversion (calculated from the extract content, where

conversion = 100 - extract content) is, according to the invention, at least 85%, preferably greater than or equal to 87%, particularly preferably greater than or equal to 89%.

The reaction mixture which is under pressure is subjected according to the invention to an adiabatic decompression, i.e. a decompression in which the heat required for vaporization is not supplied from outside, in a second reaction zone in which the pressure is usually chosen to be in the range from 0.1 mbar to 1.1 bar, preferably in the range from 500 to 1050 mbar. During this the mixture from the first reaction zone is generally cooled to 215°-300° C., preferably 235°-265° C.

It is furthermore expedient to remove with the water vapor the volatiles such as the lactam and other monomer units as well as steam-volatile oligomers thereof in the second reaction zone. In another preferred embodiment, the volatiles are continuously returned quantitatively to the process, i.e. preferably to the first reaction zone.

4

The residence time in the second reaction zone is generally chosen in the range from 2 to 60 minutes, preferably from 3 to 30 minutes.

The use of caprolactam in the process according to the invention usually results after the second reaction zone in a polycaprolactam having a molecular weight in the range from 3000 to 14000, preferably from 6000 to 12000, g/mol. The total end-group concentration is generally in the range from 140 to 670, preferably from 170 to 330, mmol/kg, and the melt viscosity is in the range from 100 to 10000, preferably from 200 to 4000 mPas (at 270° C.).

As a rule, the polycaprolactam obtained after the second reaction zone can be converted into granules by conventional methods, for example by discharging the polymer melt in the form of profiles and subsequently passing through a waterbath and thus cooling, and then granulating.

The polycaprolactam obtained according to the invention can be extracted by conventional methods and subsequently or simultaneously be converted into high molecular weight polycaprolactam.

For example, the polycaprolactam according to the invention can be subjected to countercurrent extraction with water (see DD-A 206999). The required viscosity number of the final product, which is usually in the range from 140 to 350 ml/g, can be adjusted in a conventional way by drying or by polycondensation on heat-treatment in solid phase.

Another possibility for the further processing is gas-phase extraction (see EP-A 284968) with a simultaneous increase in molecular weight, it being possible to carry out simultaneous extraction and heat-treatment with superheated steam. The required viscosity number of the final product in this way is generally in the range from 140 to 350 ml/g.

The advantages of the process according to the invention compared with known processes are, inter alia, that the extract content and the melt viscosity of the polyamide produced according to the invention are low.

At the same time, the fact that extraction is carried out on the low molecular weight polyamide, and not on the high molecular weight polyamide, markedly reduces both the extraction time and the total time for producing the polyamides, and thus a high space-time yield is achieved.

In addition there is optimal technical utilization of the heat of the processes in both reaction zones. It may be mentioned by way of example (with reference to DE-A 24 43 566) that the heat released in the reaction is utilized to heat the first reaction zone, and the heat input which is normally necessary in the second reaction zone is omitted. Furthermore, the polymers obtainable according to the invention are, because of their relatively low molecular weight combined with their high total end-group concentration, very reactive, which is advantageous for further processing. Examples thereof are the reactive binding of the polyamide according to the invention to fillers such as glass fibers and other additives and the production of block copolymers by mixing with other polymers in the molten state.

EXAMPLES

Carboxyl end-group determinations were carried out by acidimetric titration (in duplicate). To do this, initially the blank and factor were determined, and then the measurement was repeated with the polyamide to be investigated and, from this, the end-group content was found.

The blank was determined by refluxing 30 ml of distilled benzyl alcohol on a hot plate with the addition of a few glass beads for 15 minutes and then, after addition of 6 drops of indicator (50 mg of cresol red dissolved in 50 ml of

5

analytical grade n-propanol, it was titrated with the titration solution (80 ml of 0.5M methanolic KOH solution/860 ml of n-propanol made up to 2000 ml with hexanol) until the color changed from yellow to gray.

The factor was determined by repeating the experiment with the difference that 0.015 g of AH salt was added to the benzyl alcohol. The factor was calculated from the weight of AH salt: [volume used—blank: 131.2].

The sample determination was carried out by repeating the experiment with 0.5 g of the polyamide to be investigated.

The carboxyl end-group content was then calculated in mmol/kg from [volume used—blank]×factor:weight.

Amino end-group determinations were carried out by acidimetric titration (in duplicate). To do this, initially the blank and factor were determined, and then the measurement was repeated with the polyamide to be investigated and, from this, the end-group content was found.

The blank was determined by refluxing 25 ml of a solvent mixture (1000 g of analytical grade phenol/540 g of analytical grade methanol/1 ml of 0.1M methanolic KOH solution) on a magnetic stirrer at 150°–160° C. for 25 minutes. After the mixture had cooled to tepidity, 2 drops of indicator (0.1 g of benzyl orange/10 ml of analytical grade methanol made up to 100 ml with ethylene glycol, +500 mg of methylene blue/5 ml of analytical grade methanol made up to 50 ml with ethylene glycol) were added to the solvent mixture, which was then titrated with the titration solution (3.44 ml of 70% by weight perchloric acid/200 ml of analytical grade methanol made up to 2000 ml with ethylene glycol) until the color changed from green to gray.

The factor was determined by repeating the experiment with 25 ml of factor solution (0.16 g of dried AH salt dissolved in 500 ml of solvent mixture) in place of the pure solvent mixture. The factor was then calculated from the weight of AH salt: [volume used—blank: 131.2].

The sample determination was carried out by repeating the experiment with 0.5 g of the polyamide to be investigated dissolved in 25 ml of the solvent mixture.

The amino end-group content was then calculated in mmol/kg from [volume used—blank]×factor:weight.

The melt viscosity was determined in a rotational viscometer (Haake RV2) at 270° C.

Molecular weights (MW) were calculated from the end-group contents (in mmol/kg) using

$$MW(\text{Polymer}) = \left[1 - \frac{\text{Total end-group concentration}}{2} \right] \times 10^6 \text{ [g/mol]}$$

The solution viscosity is given by the viscosity number VN which indicates the relative increase in the viscosity of a solvent by 0.1–1.0 g/100 ml dissolved polymer divided by the concentration in g/100 ml. The viscosity numbers increase with the degree of polymerization.

$$VN = \left(\frac{\eta}{\eta_0} - 1 \right) \cdot \frac{1}{C}$$

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \text{viscosity ratio with}$$

η =viscosity of the polymer solution of defined concentration

η_0 =viscosity of the solvent.

6

The solution viscosity was determined at 25° C.

The extract content was determined by refluxing 10 g of the particular polyamide in 150 ml of methanol for 16 h.

The still hot sample (about 50°–60° C.) was then filtered through a fluted filter to remove solids, washing the residue on the filter 3 times with 25 ml of methanol each time. The filtrate was then introduced into an analytically weighed flat-bottomed flask containing several glass beads and evaporated in an oil bath at a maximum of 110° C. The extract remaining in the flask was then, after the outside of the flask had been thoroughly cleaned, placed in a vacuum oven at 60° C. under waterpump vacuum (20–30 Torr) for 2 h to remove adherent methanol and was then cooled in a desiccator and finally weighed on an analytical balance.

EXAMPLE 1

20.4 l/h caprolactam melt at 80° C., with a water content of 2% by weight, was fed by pump from a heated receiver while flushing with nitrogen under a pressure of 1050 mbar into a heated heat exchanger with an exchanger area of 6 m² and an inlet temperature of 270° C. and heated to 260° C. within 2 minutes. The pressure on the delivery side of the pump was 15 bar; the material fed in comprised a single liquid phase.

The solution fed in was continuously pumped through a cylindrical pipe which had a length of 5000 mm and an internal diameter of 130 mm and was packed with 5 mm Raschig rings with bar, the average residence time being 2.5 h.

The cylindrical pipe was heated to 270° C. with a heat-transfer oil. The product temperature at the end of the pipe was 270° C. The pressure under which the reaction mixture still comprised a single liquid phase was 10 bar. The product removed under pressure at the end of the cylindrical pipe was characterized by the following analytical data: viscosity number (measured as 0.55% by weight solution in 96% by weight sulfuric acid)=57 ml/g; acid end-groups=157 mmol/kg; amino end-groups=155 mmol/kg; extract=10.5%; melt viscosity (single liquid phase under pressure at 270° C. in the rotational viscometer)=280 mPas.

The reaction mixture was continuously decompressed through a control valve into a heated separator at atmospheric pressure, whereupon the mixture separated into two phases and cooled by 8° C. to 262° C. owing to adiabatic vaporization of water.

The bottom of the separator contained a molten prepolymer characterized by the following analytical data: viscosity number (measured as 0.55% by weight solution in 96% by weight sulfuric acid)=81 ml/g; acid end-groups=99 mmol/kg; amino end-groups=102 mmol/kg; extract=9.7%; melt viscosity (270° C.)=350 mPas.

The vapors comprised 70% by weight water and 30% by weight steam-volatile constituents (the composition was determined from the refractive index of the lactam content in the condensate at 25° C., on the basis of a reference plot with various caprolactam/water ratios) and were removed at the top of the separator, then liquefied in a condenser and subsequently used to prepare the starting mixture.

After a residence time of 5 minutes, the prepolymer melt was continuously discharged, using a melt pump, from the separator in the form of profiles through a nozzle into a waterbath, solidified in the waterbath and granulated. The prepolymer produced in this way was subsequently subjected to countercurrent extraction with water as in the prior art (see DD-A 206 999) and heat treated until the molecular weight reached 28500 g/mol.

454
149

EXAMPLE 2

20.4 l/h caprolactam melt at 80° C., with a water content of 2% by weight, was fed by pump from a heated receiver while flushing with nitrogen under a pressure of 1050 mbar into a heated heat exchanger with an exchanger area of 6 m² and an inlet temperature of 270° C. and heated to 260° C. within 2 minutes. The pressure on the delivery side of the pump was 15 bar; the material fed in comprised a single liquid phase.

The solution fed in was continuously pumped through a cylindrical pipe which had a length of 5000 mm and an internal diameter of 130 mm and was packed with 5 mm Raschig rings with bar, the average residence time being 2.5 h.

The cylindrical pipe was heated to 270° C. with a heat-transfer oil. The product temperature at the end of the pipe was 270° C. The pressure under which the reaction mixture still comprised a single liquid phase was 10 bar. The product removed under pressure at the end of the cylindrical pipe was characterized by the following analytical data: viscosity number (measured as 0.55% by weight solution in 96% by weight sulfuric acid)=53 ml/g; acid end-groups=162 mmol/kg; amino end-groups=158 mmol/kg; extract=10.4%; melt viscosity (single liquid phase under pressure at 270° C.)=260 mPas.

The reaction mixture was continuously decompressed through a control valve into a heated separator at atmospheric pressure, whereupon it separated into two phases. At this point, superheated steam was passed into the melt isothermally (270° C.) through an introduction pipe, whereupon caprolactam and other steam-volatile constituents as well as part of the caprolactam oligomers were removed with the steam.

The bottom of the separator contained a molten prepolymer characterized by the following analytical data: viscosity number (measured as 0.55% by weight solution in 96% by weight sulfuric acid)=91 ml/g; amino end-groups=95 mmol/kg; extract=4.8%.

The vapors comprise 80% by weight water and 20% by weight steam-volatile constituents and were removed at the top of the separator and fractionated in a column. The bottom product in the column was used to prepare the initial mixture and the top product was heated to 270° C. and returned to the second part of the reactor.

The prepolymer was continuously discharged from the separator, using a melt pump, in the form of melt profiles through a nozzle into a waterbath, solidified in the waterbath and granulated. The prepolymer produced in this way was then subjected to countercurrent extraction with water as in the prior art (see DD-A 206 999) and heat-treated until the molecular weight reached 33500 g/mol (VN=250 ml/g (measured as 0.55% by weight solution in 96% by weight sulfuric acid), total end-group concentration=60 mmol/kg).

EXAMPLE 3

20.4 l/h caprolactam melt at 80° C., with a water content of 2% by weight, was fed by pump from a heated receiver while flushing with nitrogen under a pressure of 1050 mbar into a heated heat exchanger with an exchanger area of 6 m² and an inlet temperature of 270° C. and heated to 260° C. within 2 minutes. The pressure on the delivery side of the pump was 15 bar; the material fed in comprised a single liquid phase.

The solution fed in was continuously pumped through a cylindrical pipe which had a length of 5000 mm and an internal diameter of 130 mm and was packed with 5 mm Raschig rings with bar, the average residence time being 2.5 h.

The cylindrical pipe was heated to 270° C. with a heat-transfer oil. The product temperature at the end of the pipe was 270° C. The pressure under which the reaction mixture still comprised a single liquid phase was 10 bar. The product removed under pressure at the end of the cylindrical pipe was characterized by the following analytical data: viscosity number (measured as 0.55% by weight solution in 96% by weight sulfuric acid)=55 ml/g; acid end-groups=162 mmol/kg; amino end-groups=158 mmol/kg; extract=10.4%; melt viscosity (single liquid phase under pressure at 270° C.)=280 mPas.

The reaction mixture was continuously decompressed through a control valve into a heated separator at 90 mbar, whereupon the mixture separated into two phases and cooled by 12° C. to 258° C. owing to adiabatic vaporization of water.

The bottom of the separator contained a molten prepolymer characterized by the following analytical data: viscosity number (measured as 0.55% by weight solution in 96% by weight sulfuric acid)=75 ml/g; acid end-groups=117 mmol/kg; amino end-groups=121 mmol/kg; extract=2.5%.

The vapors comprised 42% by weight water and 58% by weight steam-volatile constituents and were removed at the head of the separator and then liquefied in a condenser and subsequently used to prepare the initial mixture.

The prepolymer was continuously discharged, using a melt pump, from the separator in the form of melt profiles through a nozzle into a waterbath, solidified in the waterbath and granulated. The prepolymer produced in this way was subsequently subjected to countercurrent extraction with water as in the prior art (see DD-A 206 999) and heat treated until a viscosity number of 192 ml/g was reached.

EXAMPLE 4

Extraction with Methanol

In each case 10 g of low molecular weight polycaprolactam (A) (produced as in Example 1 but with the difference that 0.15% by weight of propionic acid, based on the total weight of the monomers, was added to the monomer mixture) and 10 g of high molecular weight polycaprolactam (B) (obtained by reacting caprolactam with 0.5% by weight water, with a residence time of 13 h in the precondensation pipe, the top temperature being 259° C. and the pipe temperature being 260°-280° C.) were refluxed in 150 ml of methanol for a defined time (see Table 2).

The still hot sample (about 50°-60° C.) was then filtered through a fluted filter to remove solids, washing the residue on the filter 3 times with 25 ml of methanol each time. The filtrate was then stirred into an analytically weighed flat-bottomed flask containing several glass beads and evaporated in an oil bath at a maximum of 110° C. The extract remaining in the flask was then, after the outside of the flask had been thoroughly cleaned, placed in a vacuum oven at 60° C. under waterpump vacuum (20-30 Torr) for 2 h to remove adherent methanol and was then cooled in a desiccator and finally weighed on an analytical balance.

TABLE 1

Analytical data on the extraction samples

	Sample A	Sample B
Viscosity number ml/g	67	158
Molecular mass g/mol	8100	22000

TABLE 2

<u>Comparison of the samples on extraction with methanol</u>		
Extraction time/h	Sample A	Sample B
0	0	0
0.5	9.4	8.4
1	9.6	8.2
2	10.0	8.5
3	10.0	9.5
5	10.1	9.7
6	10.3	9.7
7	10.2	9.8
9	10.4	10.0
12	10.3	9.9
16	10.3	10.0
20	10.3	10.3

The extraction time until a constant figure was reached was 6-7 h for the low molecular weight sample A but 20 h for sample B.

EXAMPLE 5

Extraction with Water

The experiment of Example 4 was repeated by using water in place of methanol as extractant.

TABLE 3

<u>Analytical data on the extraction samples</u>		
	Sample A	Sample B
Viscosity number ml/g	67	158
Molecular mass g/mol	8100	22000

TABLE 4

<u>Comparison of the samples on extraction with water</u>		
Extraction time/h	Sample A	Sample B
0	0	0
0.5	4.1	3.0
2	7.3	—
3	8.0	6.3
5	8.9	8.2
6	9.6	8.6
7	9.7	8.6
9	—	8.6
12	—	9.0
16	9.7	9.3
20	—	9.7

The extraction time until a constant figure was reached was 6-7 h for the low molecular weight sample A but 20 h for sample B.

We claim:

1. A process for the continuous production of polyamides from a mixture of at least one lactam and water and, optionally, other monomer units and/or conventional addi-

tives and fillers under polyamide-forming conditions, where the mixture of the starting materials is heated in liquid phase in a first reaction zone until a conversion of at least 70% is reached, and undergoes adiabatic decompression and further polymerization in another reaction zone, wherein, in the first reaction zone, 0.5-7% by weight of water are employed, the temperature is increased to the range from 220° to 310° C., and polymerization is carried out until a conversion of at least 85% is reached and, in the second reaction zone, after the decompression further polymerization is carried out in the range from 215° to 300° C. without heat input.

2. A process as defined in claim 1, wherein the residence time in the first reaction zone is maintained at 2-4 hours.

3. A process as claimed in claim 1, wherein the melt after the second reaction zone is converted to the solid phase, and the volatiles are returned to the first reaction zone.

4. A process as claimed in claim 1, wherein the reaction mixture under pressure from the first reaction zone is decompressed in the second reaction zone to a pressure in the range from 0.1 mbar to 1.1 bar.

5. A process as defined in claim 1, wherein the temperature in the second reaction zone is 5°-20° C. lower than in the first reaction zone.

6. Polycaprolactam obtained after the first reaction zone in the process of claim 1, said polycaprolactam having a molecular weight in the range from 3000 to 9000 g/mol.

7. Polycaprolactam obtained after the second reaction zone in the process of claim 1, said polycaprolactam having a molecular weight in the range from 6000 to 12000 g/mol.

8. A method of producing high molecular weight polycaprolactam using the polycaprolactam as defined in claim 6.

9. A method of producing granular polycaprolactam using the polycaprolactam as defined in claim 6.

10. A process for the production of higher molecular weight polycaprolactam by polycondensation of lower molecular weight polycaprolactam, which comprises extracting the polycaprolactam as defined in claim 6 in the gas phase and simultaneously condensing in solid phase or extracting said polycaprolactam in a conventional manner and subsequently condensing in solid phase.

11. A process for the production of higher molecular weight polycaprolactam by polycondensation of low molecular weight polycaprolactam, which comprises extracting the polycaprolactam as defined in claim 7 in the gas phase and simultaneously condensing in solid phase or extracting said polycaprolactam in a conventional manner and subsequently condensing in solid phase.

12. A process for the production of higher molecular weight polycaprolactam by polycondensation of lower molecular weight polycaprolactam, which comprises extracting the polycaprolactam produced by the process of claim 1 in the gas phase and simultaneously condensing in solid phase or extracting said polycaprolactam in a conventional manner and subsequently condensing in solid phase.

13. A process as defined in claim 1, wherein the pressure in the first zone is from 8 to 18 bar.

* * * * *

156
151
2006-03-23
375

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES

2020
Bogotá, D.C.,

Doctor (señor):
Emilio Ferrero

Oficio N° 3325

REFERENCIA:	Radicación No.	00-41903.
	Trámite	002.
	Evento	001.
	Actuación	430.
	Folios	004.

Realizado el examen de patentabilidad de la presente solicitud según el artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, **"art. 45.- Si la oficina nacional competente encontrara que la invención no es patentable o que no cumple con alguno de los requisitos establecidos en esta Decisión para la concesión de la patente, lo notificará al solicitante. Este deberá responder a la notificación dentro del plazo de sesenta días contados a partir de la fecha de la notificación. Este plazo podrá ser prorrogado por una sola vez por un período de treinta días adicionales.**

Cuando la oficina nacional competente estimara que ello es necesario para los fines del examen de patentabilidad, podrá notificar al solicitante dos o más veces conforme al párrafo precedente.

Si el solicitante no respondiera a la notificación dentro del plazo señalado, o si a pesar de la respuesta subsistieran los impedimentos para la concesión, la oficina nacional competente denegará la patente." se notifica el siguiente Concepto Técnico:

1.DOCUMENTOS ESTUDIADOS

- ❖ Para el presente estudio se tuvo en cuenta el capítulo descriptivo, folios 2 a 23 presentados originalmente, folios 99 a 120 y reivindicaciones 1 a 7, folios 129 a 131 anexadas como respuesta al requerimiento formal; lo cual fue aceptado dado que éste no implica una ampliación de la solicitud originalmente presentada conforme lo establece el artículo 34 de la decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina **"art. 34.- El solicitante de una patente podrá pedir que se modifique la solicitud en cualquier momento del trámite. La modificación no podrá implicar una ampliación de la protección que correspondería a la divulgación contenida en la solicitud inicial.**
Del mismo modo, se podrá pedir la corrección de cualquier error material."

- ❖ Se acepta reivindicación de prioridad DE 19925906.2 del 7 de junio de 1999.

2.OBJETO DE LA INVENCION

- Título: **Procedimiento para la obtención de poliamidas a partir de extractos de poliamidas y lactamas.**
- La invención consiste de un procedimiento para producir poliamidas que comprende hacer reaccionar una lactama y opcionalmente monómeros formadores de poliamida con extractos de oligómeros y monómeros acuosos obtenidos durante la extracción con agua del producto del polímero obtenido en la producción de poliamidas, encontrándose el contenido de agua de la mezcla de reacción en el rango de 0,5 a 13% en peso donde la reacción se hace en presencia de óxidos de metal,

betazeolitas, silicatos estratificados o geles de sílice que pueden estar impurificados como catalizadores heterogéneos, utilizándose los catalizadores heterogéneos en forma de gránulos, extrudidos, lechos fijos o materiales interiores o rellenos recubiertos con catalizador de una manera que permita su remoción mecánica de la mezcla de reacción; y finalmente remover los catalizadores heterogéneos de la mezcla de reacción durante la polimerización o después que ha finalizado. Donde la polimerización es realizada en dos etapas: la primera a 0.5 a 5 MPa entre 170 y 310°C y la segunda es llevada a cabo bajo descompresión adiabática para descargar agua y cualquier monómero u oligómero de lactama por evaporación flash.

- ❖ El problema técnico expuesto en esta solicitud es la necesidad de suministrar un procedimiento que permita obtener poliamidas con bajo contenido de dímeros y oligómeros reducidos..
- ❖ La clasificación según la IPC correspondiente al objeto de la solicitud es C08G69/00.

6. DETERMINACIÓN DEL ESTADO DE LATÉCNICA

- ❖ La fecha a partir de la cual se realizó la búsqueda de anterioridades corresponde al 6 de junio de 1999.
- ❖ Con base a lo anterior y la definición dada en el art. 16.- “Una invención se considerará nueva cuando no está comprendida en el estado de la técnica.
El estado de la técnica comprenderá todo lo que haya sido accesible al público por una descripción escrita u oral, utilización, comercialización o cualquier otro medio antes de la fecha de presentación de la solicitud de patente o, en su caso, de la prioridad reconocida.
Sólo para el efecto de la determinación de la novedad, también se considerará dentro del estado de la técnica, el contenido de una solicitud de patente en trámite ante la oficina nacional competente, cuya fecha de presentación o de prioridad fuese anterior a la fecha de presentación o de prioridad de la solicitud de patente que se estuviese examinando, siempre que dicho contenido esté incluido en la solicitud de fecha anterior cuando ella se publique o hubiese transcurrido el plazo previsto en el artículo 40.” , se realizó la búsqueda de anterioridades en los archivos con que cuenta esta Oficina y se encontró el siguiente documento relacionado con la materia de la presente solicitud:

Nº	DOCUMENTO	TÍTULO	FECHA DE PUBLICACIÓN
D1	DE 19709390	Verfahren zur Herstellung von Polyamiden aus Aminonitrilen	1998-09-10
D2	US 5.674.973	Continuous production of low molecular weight polyamides	1997-10-07

3.EVALUACIÓN DE LOS REQUISITOS DE PATENTABILIDAD

El artículo 14 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina establece que: “Los Países Miembros otorgarán patentes para las invenciones, sean de producto o de procedimiento, en todos los campos de la tecnología , siempre que sean nuevas, tengan nivel inventivo y sean susceptibles de aplicación industrial.”

En cumplimiento del artículo 14 de la Decisión 486, se procedió a evaluar los requisitos de novedad, nivel inventivo y aplicación industrial con el fin de establecer la patentabilidad de la invención reivindicada en la solicitud en estudio.

3.1Evaluación del NIVEL INVENTIVO

158
153

De acuerdo al art. 18.- *"Se considerará que una invención tiene nivel inventivo, si para una persona del oficio normalmente versada en la materia técnica correspondiente, esa invención no hubiese resultado obvia ni se hubiese derivado de manera evidente del estado de la técnica."*, se conceptúa:

D1 enseña un procedimiento para producir poliamidas a partir de la reacción de aminonitrilos en presencia de agua, dicho procedimiento consta de 4 etapas en las que: 1) el aminonitrilo en presencia de agua a una presión de 0,1 a $35 \cdot 10^6$ Pa entre 100 y 360°C forma una mezcla reactante que posteriormente, 2) se descomprime a una presión menor a la de la primera etapa bajo $T = 150$ a 400°C para dar una mezcla de fases gaseosa con líquido o sólido donde se separa la fase gaseosa, 3) se reemplaza con agua líquida o en forma de vapor la fase líquida o sólida bajo condiciones de $T = 150$ a 360°C y $P = 0,1$ a $35 \cdot 10^6$ Pa y 4) por condensación se recupera la poliamida producida.

En este proceso las partes de bajo peso molecular que se obtienen son sometidas a un proceso de remoción de caprolactamas y oligómeros cíclicos o lineales que pueden ser reutilizados en presencia de catalizadores heterogéneos como dióxido de titanio, dióxido de silicio y talco.

D2 divulga un proceso de producción continua de poliamidas a partir de una mezcla de una lactama y agua y, si se requiere, otros monómeros y/o aditivos convencionales bajo condiciones de formación de poliamidas donde la mezcla se calienta en fase líquida en una primera zona de reacción con un contenido de agua entre 0,5 y 7% en peso de agua y una temperatura entre 220 y 310°C hasta una conversión de al menos 70% y luego en una segunda zona se somete a descompresión adiabática y posterior polimerización alcanzando una conversión de 85% a temperaturas entre 215 y 300°C.

El análisis de estas dos publicaciones permite encontrar que la producción de poliamidas a partir de caprolactamas en presencia de agua es conocida cuando se realiza en dos etapas bajo las condiciones de temperatura y presión que se reclaman en la presente solicitud. Es de anotar que D2 relaciona el mismo procedimiento que se sigue en la cláusulas reclamadas aunque sin la utilización del catalizador, sin embargo D1 es muy claro en revelar las ventajas que se encuentran cuando se usan diversos materiales para llevar a cabo este proceso en condiciones de catálisis homogénea o heterogénea.

De acuerdo con lo revelado en D1 es conocido en el arte, que la caprolactama al estar en contacto con el agua y el catalizador heterogéneo en este caso, un dióxido de titanio, dióxido de silicio entre otros, permite disminuir o remover residuos de oligómeros no deseados en el producto final de poliamida. Como bien sabe una persona medianamente versada en el oficio debido a que esta materia está relacionada con los conocimientos básicos de la química orgánica, la reacción de caprolactamas con agua forma indiscutiblemente poliamidas; así teniendo en cuenta la combinación de estas dos anterioridades (D1 y D2) y el conocimiento de conjunto del experto medio, se considera que la inclusión de estos catalizadores en los proceso que se reivindica se deriva evidentemente del estado de la técnica y de ninguna manera resultaría de una actividad inventiva y sorprendente.

Lo anterior debido a que esta reacción de polimerización ya ha sido realizada en presencia de catalizadores heterogéneos como los que se enuncian en las reivindicaciones de la presente solicitud. Es así que con toda la información suministrada por estas dos anterioridades, se considera que la persona medianamente versada en la técnica correspondiente junto con su conocimiento de conjunto tiene las herramientas necesarias para llegar al procedimiento definido en las cláusulas 1 a 7 (folios 129 a 131). En consecuencia, estas reivindicaciones no tendrían nivel inventivo.

154

En cumplimiento del artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le indica que debe dar respuesta dentro del término de sesenta días contados a partir de la fecha de la notificación de la presente comunicación. **En caso de no dar respuesta al presente requerimiento, o si a pesar de la respuesta subsistieran los impedimentos para la concesión, se denegará la patente.**

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2,literal e), del capítulo quinto del título primero de la circular única No. 10 de 2001.



ALIX CARMENZA CÉSPEDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones.

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista, de fecha 23 MAR. 2006

CONCEPTO TÉCNICO N° 326 (2006-03-03)	EXAMINADOR TÉCNICO CÓDIGO 202001	EXAMINADOR JURÍDICO CÓDIGO
---	-------------------------------------	-------------------------------