

Dr. Roelen

Erteilt auf Grund der Verordnung vom 12. Mai 1943  
(RGBl II S. 150)

DEUTSCHES REICH

AUSGEGEBEN AM  
15. MAI 1944

001102



REICHSPATENTAMT  
PATENTSCHRIFT

№ 745 684

KLASSE 39c GRUPPE 6

P 78867 IVc/39c

I. G. Farbenindustrie AG. in Frankfurt, Main

Verfahren zur Herstellung hochkondensierter Polyamide aus Diaminen und Kohlensäure

Patentiert im Deutschen Reich vom 18. Mai 1935 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 16. Dezember 1943

Die Priorität der Anmeldung in den Vereinigten Staaten von Amerika vom 2. Januar 1935  
ist in Anspruch genommen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung hochkondensierter Polyamide, welche sich zur Gewinnung von Kunstfasern, Platten, Filmen u. dgl. eignen.

Es sind bereits Erzeugnisse bekannt, die durch gegenseitige Reaktion von Kohlensäurederivaten und bestimmten organischen Diaminen entstehen. Dabei handelt es sich um zwei Arten derartiger Produkte: um monomere cyclische Amide, wie sie durch die Reaktion von Äthylcarbonat mit Äthylen-

10  
15  
20

diamin oder Triäthyldiamin entstehen, und um amorphe, unlösliche und bzw. oder unschmelzbare polymere Stoffe, wie sie bei der Reaktion von Kohlendioxyd mit Tetramethyldiamin im geschlossenen Rohr entstehen. Irgendein Verwendungszweck für diese polymeren Produkte hat sich in keinem Falle ergeben. (Vgl. Ann. der Chemie 232 [1886], S. 227; Berichte der Deutschen Chem. Ges. 46 [1913], S. 2504; Journal Am. Chem. Soc. 47 [1925], S. 2614.)

Erfindungsgemäß lassen sich wertvolle Polymere dadurch gewinnen, daß ein oder

mehrere primäre Diamine von einer Radikallänge von mindestens sieben, welche die Aminogruppen an je ein aliphatisches Kohlenstoffatom gebunden enthalten, bei amidbildenden Temperaturen, vorzugsweise zwischen 120 bis 290° mit annähernd äquimolaren Mengen von Kohlensäure bzw. deren amidbildenden Abkömmlingen so lange erhitzt werden, bis das Reaktionsprodukt in der unten beschriebenen Weise in biegsame Fäden geformt werden kann oder bis die wahre Viscosität des Erzeugnisses auf mindestens 0,2 gestiegen ist.

25  
30  
35

Diese Reaktionsprodukte können als synthetische Superpolyamide bezeichnet werden. Der Ausdruck Superpolyamide dient zur Unterscheidung dieser Stoffe von den Polyamiden niederen Polymerisationsgrades, aus denen sich keine wertvollen Fasern herstellen lassen.

40

Es sind zwar bereits eine Anzahl Superpolymere bekannt (vgl. Journal Am. Chem. Soc. 54 [1932], S. 1566, 1579; Silk Journal Rayon World 8 [1931], S. 33; Textile Re-

45

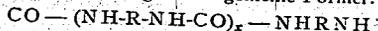
porter 49 [1931], S. 41), doch wurden Superpolyamide der oben gekennzeichneten Art, die sich von Diaminen und zweibasischen Säuren ableiten, bisher nicht beschrieben.

5 Die zur Kennzeichnung der Diamine verwendete Bezeichnung Radikallänge bezieht sich auf die Zahl der Atome zwischen den beiden Stickstoffatomen einschließlich dieser in der geraden Kette des Radikals, welches nach Abspaltung je eines Wasserstoffatoms aus beiden Aminogruppen verbleibt. So ist die Radikallänge des Pentamethylendiamins 7 und die des Dekamethylendiamins 12.

Unter der Bezeichnung amidbildende Abkömmlinge von Kohlensäure sind deren Anhydrid, Halogenide und Ester zu verstehen. Beispielsweise sind hier Kohlendioxyd, Diäthylcarbonat, Dibutylcarbonat, Diphenylcarbonat und Carbonylchlorid zu nennen. Die vorzugsweise verwendeten amidbildenden Abkömmlinge sind die Ester.

Als Beispiele für Diamine, welche gemäß vorliegender Erfindung verwendet werden können, seien Pentamethylendiamin, Hexamethylendiamin, 3-Methylhexamethylendiamin, Dekamethylendiamin, Tridekamethylendiamin, Octadekamethylendiamin und p-Nylendiamin erwähnt. Vorzugsweise werden diprimäre Diamine verwendet.

Die Polyamide gemäß der vorliegenden Erfindung haben folgende allgemeine Formel:



wobei R einen zweiwertigen organischen Rest mit einer Kettenlänge von mindestens 5 Atomen bedeutet.

Zur Herstellung der Superpolyamide gemäß vorliegender Erfindung werden die Diamine und die Kohlensäure bzw. ihre amidbildenden Derivate in einem annähernd äquimolaren Gemisch in An- oder Abwesenheit eines Verdünnungsmittels erhitzt, bis das Reaktionsprodukt ein zur Faserbildung ausreichend hohes Molekulargewicht hat. Die Faserbildungs- oder superpolymere Reaktionsstufe kann in der Weise festgestellt werden, daß man die Oberfläche des geschmolzenen Polymeren mit einem Stabe berührt und diesen dann wegzieht. Wenn die superpolymere Reaktionsstufe erreicht ist, läßt sich ein fortlaufender Faden von beträchtlicher Stärke und Biegsamkeit ziehen.

Bei Verwendung eines Lösungsmittels nimmt die Viscosität des Reaktionsgemisches zu und die elektrische Leitfähigkeit ab. Mit Hilfe geeigneter Meßvorrichtungen (Leitfähigkeitszellen und Viscosimeter) kann die Veränderung dieser Eigenschaften ständig geprüft werden. Gleichgültig ob ein Lösungsmittel benutzt wird oder nicht, die Reaktion wird so lange weitergeführt, bis mindestens

ein Polyamid mit einer wahren Viscosität von mindestens 0,2 gebildet ist. Die wahre Viscosität wird durch den Ausdruck  $\frac{\ln \eta_r}{C}$

definiert, worin  $\eta_r$  die Viscosität einer 0,5%igen Lösung des Polyamids in m-Kresol, geteilt durch die bei der gleichen Temperatur und in den gleichen Einheiten gemessene Viscosität von m-Kresol, und C die Konzentration an Polyamid in g je 100ccm-Lösung bedeuten. Die Prüfung wird in der Weise vorgenommen, daß man der Reaktionsmasse eine gemessene Probe entnimmt, das etwa vorhandene Lösungsmittel durch Füllen mit Alkohol entfernt, darauf in m-Kresol zu einer 0,5%igen Lösung löst und die Viscosität bei 25° mißt. Die Superpolyamide mit einer wahren Viscosität zwischen 0,5 und 2,0 sind besonders wertvoll.

Es wurde bereits erwähnt, daß Diamin und Kohlensäure bzw. deren Derivate in annähernd äquimolaren Mengen verwendet werden. Damit soll gesagt werden, daß kein größerer als 5%iger molarer Überschuß eines der beiden Reaktionsteilnehmer zur Anwendung kommen soll.

Der vorzugsweise verwendete Temperaturbereich liegt zwischen 120 bis 290°. Um die Beendigung der Reaktion zu erleichtern, empfiehlt es sich, Vorkehrungen zu treffen, um die Nebenprodukte zu entfernen, doch ist dies nicht notwendig, wenn das Nebenprodukt ein Phenol ist. Oft ist es auch erwünscht, den ersten Teil der Reaktion in einer geschlossenen Apparatur oder unter Druck durchzuführen. Ebenso ist es sehr zweckmäßig, Sauerstoff von der Reaktionsmasse fernzuhalten. Dies kann entweder durch Einleiten eines indifferenten Gases oder durch Ausführen der Reaktion unter vermindertem Druck geschehen. Auch können Antioxydationsmittel, wie Syringasäure, zugesetzt werden. Katalysatoren sind zur Durchführung der Reaktion nicht notwendig; immerhin haben sich in manchen Fällen Katalysatoren als vorteilhaft erwiesen, die aus alkalisch reagierenden Stoffen, wie Oxyden und Carbonaten, oder aus sauer reagierenden Stoffen, wie Halogensalzen mehrwertiger Metalle, beispielsweise Zinn-(2)-chlorid, bestehen.

Geeignete Lösungsmittel sind Phenol, Kresol, Xylenol, p-Butylphenol, Thymol und o-Oxydiphenyl. Zur Lösung werden vorzugsweise die einwertigen Phenole verwendet.

Wenn die Kohlensäure in Form ihres Säurehalogenides verwendet wird, so erfolgt die Reaktion sehr schnell. In diesem Falle ist es zweckmäßig, zur Mäßigung der Reaktion in Gegenwart eines indifferenten Verdünnungsmittels, wie Benzol, zu arbeiten. Um die in Freiheit gesetzte Säure, also beispiels-

weise die Salzsäure im Falle des Säurechlorides, zu absorbieren, werden basische Stoffe oder andere säurebindende Stoffe zugesetzt. Beispielsweise sind kaustische Alkalien oder Carbonate, Erdalkyloxyde oder -carbonate und tertiäre Basen, wie Pyridin, geeignet. Die auf diese Weise hergestellten Polyamide haben häufig ein verhältnismäßig niedriges Molekulargewicht, indessen können sie durch Erhitzen auf höhere Temperaturen, beispielsweise 200 bis 250°, und vorzugsweise unter Entfernung von irgendwelchen flüchtigen Stoffen in Superpolyamide umgewandelt werden.

Die Bestimmung des mittleren Molekulargewichts der Superpolyamide gemäß vorliegender Erfindung ist infolge ihrer begrenzten Löslichkeit in geeigneten Lösungsmitteln schwierig. Indessen liegen die Molekulargewichte wahrscheinlich bei etwa 7000 bis 20 000. Unterhalb ihres Schmelzpunktes liefern die Superpolyamide bei der Untersuchung mittels Röntgenstrahlen scharfe Pulverdiagramme, ein Beweis für ihre kristalline Struktur in festem Zustande.

Die Superpolyamide sind in Phenol, Ameisensäure oder heißem Eisessig löslich, aber in den meisten bekannten organischen Lösungsmitteln unlöslich. In feinverteiltem Zustande werden sie von Mineralsäuren, beispielsweise Salz- und Schwefelsäure, angegriffen, und beim Erhitzen mit derartigen Säuren werden sie zu Carbonsäuren und den entsprechenden Diaminen (in Form der Mineralsäuresalze) hydrolysiert. Gegen starke kaustische Alkalien sind die Superpolyamide widerstandsfähiger, aber auch diese Stoffe hydrolysieren sie schließlich zu Diaminen und Carbonsäuren bzw. deren Salzen.

Nachstehend sind die ungefähren Schmelzpunkte einiger typischer, gemäß vorliegender Erfindung hergestellter Superpolyamide angegeben:

- 45 Polymeres Pentamethylencarbamid 212°  
Hexamethylencarbamid 280°  
Dekamethylencarbamid 210°

Die erfindungsgemäß hergestellten Superpolyamide lassen sich aus der Schmelze oder aus Lösungen zu fortlaufenden Fäden verspinnen. Die allgemeinen Eigenschaften von Fasern aus Superpolyamiden sind durch hohe Festigkeit, hohen Grad der Orientierung, geringe Empfindlichkeit gegen Wasser, gute elastische Eigenschaften, außerordentlich hohe Widerstandsfähigkeit gegen Lösungsmittel und chemische Stoffe, und gute Alterungseigenschaften auch bei höheren Temperaturen gekennzeichnet. Außerdem besitzen diese Fasern eine starke Verwandtschaft zu

Farbstoffen. Sie lassen sich rasch, unmittelbar und dauerhaft mit den üblichen Baumwoll- und Seidefarbstoffen anfärben.

Im folgenden wird die Erfindung an Hand von Beispielen beschrieben, in denen Teile Gewichtsteile bedeuten.

#### Beispiel 1

Man erhitzt ein Gemisch von 7,55 Teilen Pentamethylendiamin und 12,9 Teilen Kohlen säure-di-n-butylester in Gegenwart von 20 Teilen m-Kresol 4 Stunden auf 215°. Es gehen während dieser Zeit etwa 9 Teile Butylalkohol, d. h. etwa 80% der theoretischen Menge, über. Der Rückstand wird 1/2 Stunden bei 1 mm Druck auf 235° erhitzt. Das so erhaltene Superpolyamid stellt eine schwach gefärbte feste Masse von einem Schmelzpunkt von 211 bis 212° dar, die sich ohne weiteres zu hochwertigen Fasern verspinnen läßt.

#### Beispiel 2

Man erhitzt ein Gemisch von 445 Teilen Dekamethylendiamin, 555 Teilen Diphenylcarbonat und 1000 Teilen m-Kresol in geschlossener Apparatur in Abwesenheit von Sauerstoff 2 Stunden auf 210 bis 225°. Dann destilliert man das Kresol unter vermindertem Druck ab und erhitzt den Rückstand 2 Stunden auf 250°. Das so erhaltene Superpolyamid hat einen Schmelzpunkt von 210°. Wenn man die geschmolzene Masse mit einem Stabe berührt und diesen dann wegzieht, so läßt sich ein Faden von beträchtlicher Stärke und Biegsamkeit ziehen.

#### PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung hochkonzentrierter linearer Polyamide, dadurch gekennzeichnet, daß man ein oder mehrere primäre Diamine, welche eine Radikallänge von mindestens 7, haben und die Aminogruppen an je ein aliphatisches Kohlenstoffatom gebunden enthalten, und Kohlen säure bzw. einen amidbildenden Abkömmling derselben, wie Anhydrid, Halogenide und Ester, in annähernd äquimolaren Mengen miteinander auf amidbildende Temperaturen, vorzugsweise 120 bis 290°, erhitzt, und zwar zumindest so lange, bis beim Berühren der Oberfläche einer geschmolzenen Probe mit einem Stabe und Hinwegziehen desselben eine kleine Menge der Masse an dem Stabe haftet und unter Fadenbildung in Verbindung mit der Hauptmenge der Schmelze bleibt, ohne zu reißen, bzw. so lange, bis die wahre Viscosität des Erzeugnisses auf mindestens 0,2, vorzugsweise 0,5, gestiegen ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die bei der Reaktion entstehenden Nebenprodukte entfernt, insbesondere während des letzten Teils der Reaktion.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion in Gegenwart eines indifferenten Lösungsmittels, vorzugsweise eines einwertigen Phenols, durchführt.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion unter Bedingungen durchführt,

welche eine Oxydation der Reaktionsmischung ausschließen.

Zur Abgrenzung des Anmeldegegenstandes vom Stand der Technik sind außerdem in der Beschreibung genannten Literaturstellen im Erteilungsverfahren folgende Druckschriften in Betracht gezogen worden:

Journal Am. Chem. Soc. Band 52 (1930)

S. 314 ff., besonders S. 317 Abs. 2 u. 4,

S. 324 und S. 5290 vorl. Abs., Band 54

(1932) S. 1562 und 1567 Abs. 2.

001104