

Ringöffnende Laurinlactam-Polymerisation mit latenten Initiatoren

Gebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen neuartigen, schnellen Initiierungsmechanismus zur anionischen, ringöffnenden Polymerisation von Laurinlactam mittels latenter Initiatoren auf der Basis von thermisch aktivierbaren N-heterozyklischen Carben-Verbindungen, wie insbesondere N-heterozyklischen Carben-CO₂- bzw. Carben-Metall-Verbindungen (NHC). So können mit dem neuen Initiierungsmechanismus Molekulargewichte (M_w) von 2 000 bis über 30 000 g/mol und enge Polydispersitäten realisiert werden. Die Polymerisationen können sowohl in Substanz als auch in Lösung in einem geeigneten Lösemittel durchgeführt werden. Verbindungen dieses Typs sind thermisch latent und initiieren bei Erwärmung eine Polymerisation zu Polylaurinlactam in hohen Ausbeuten, bis hin zu einer quantitativen Umsetzung, während bei Raumtemperatur eine Reaktion unterbleibt. Polydispersität und Molekulargewicht des Polylaurinlactams lassen sich durch Wahl des Initiators und der Reaktionsbedingungen einstellen.

Stand der Technik

Die Polymerisation von Lactamen erfolgt in der Regel mittels einer anionischen ringöffnenden Polymerisation. Als Initiatoren werden dazu Basen bzw. Lewis-Basen verwendet. Geeignet sind so zum Beispiel Metallalkyle, Amine, Phosphine oder Alkoxide. Insbesondere werden für die anionische ringöffnende Polymerisation (ROP) von Lactamen Alkoholate verwendet.

Alternativ ist auch eine kationische ringöffnende Polymerisation geeignet. Diese kann mit Protonensäuren, Lewis-Säuren oder auch Alkylierungsmitteln initiiert werden. Insgesamt neigt die kationische Polymerisation jedoch zu Nebenreaktionen, wie z.B. Umesterungen oder Zyklisierungen. Damit ist das erreichbare Molekulargewicht gegenüber einer anionischen ROP deutlich reduziert.

Diese Methoden haben jedoch gemeinsam, dass die Polymerisation bereits bei geringen Temperaturen, wie Raumtemperatur, beginnt. Damit ist Laurinlactam gemäß Stand der Technik für besondere Anwendungen, wie insbesondere zur Herstellung von Composite-

2

Materialien nur sehr schlecht geeignet. Hierfür würde eine temperaturabhängige Latenz des Initiator- bzw. Initiatorsystems benötigt.

N-Heterocyclische Carbene (NHC) sind schon lange als Initiatoren zu den Silylinitiatoren in einer Group Transfer Polymerization (GTP) bekannt (vgl. Raynaud et al.,

- 5 Angew.Chem.Int.Ed., 2008, 47, S.5390, bzw. Scholten et al., Macromolecules, 2008, 41, S.7399). Genauso sind N-heterocyclische Carbene als Initiatoren in einer Step-Growth Polymerization von Terephthalaldehyd bekannt (vgl. Pionaud et al., Macromolecules, 2009, 42, S.4932). Zhang et al. (Angew.Chem.Int.Ed., 2010, 49, S.10158) offenbart NHC auch als Lewis-Base in Kombination mit Lewis-Säuren, wie z.B. $\text{NHC} \cdot \text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ oder $\text{NHC} \cdot \text{BF}_3$. Diese
- 10 Kombination ist als Initiator für MMA geeignet. In Zhang et al. (Angew.Chem., 2012, 124, S.2515) wird 1,3-di-tert-Butylimidazolin-2-yliden auch allein als Initiator zur Polymerisation von MMA oder von Furfurylmethacrylat offenbart. Dabei wurde jedoch festgestellt, dass andere NHC keine initiierende Wirkung für MMA, sondern nur für die cyclischen Monomere wie α -Methylen- γ -butyrolacton (MBL) oder γ -Methyl- α -methylen- γ -butyrolacton (MMBL)
- 15 haben. Zudem sind die hier eingesetzten Carbene an sich sehr reaktiv, so dass zum einen der Umgang damit schwierig ist und zum anderen die Polymerisation schnell und relativ schwer kontrollierbar gestartet wird.

- Kamber et al. (Macromolecules 2009, 42, S.1634-1639) beschreiben substituierte Imidazole als N-heterocyclische Carbene (NHC) zur Initiierung einer ROP von ϵ -Caprolacton. Die
- 20 Polymerisation findet dabei mit hoher Aktivität bereits bei Raumtemperatur statt. Nyce et al. (J.Am.Chem.Soc., 2003, 125, S.3046-3056) beschreibt dazu die in-situ Carben-Bildung aus einem Imidazol-Halogenid mit einem Alkoholat. Auch hier erfolgt die Polymerisation spontan bei Raumtemperatur mit einer sehr hohen Geschwindigkeit. Shion et al. (Macromolecules, 2011, 44, S.2773-2779) beschreiben die gleiche Methode mit Imidazol-Ylidenen. Diese
- 25 Zwitterionen führen – gleichfalls bei Raumtemperatur - zu Polymeren mit deutlich höheren Molekulargewichten.

In der deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 102013205186.7 wird die Polymerisation von Lactonen, wie beispielsweise ϵ -Caprolacton, durch Initiierung mit geschützten N-heterocyclischen Carbenen beschrieben.

Aufgabe

Aufgabe der vorliegenden Erfindung vor dem Hintergrund des diskutierten Standes der Technik war es, neue latente Initiatoren zur Polymerisation von Laurinlactam zur Verfügung zu stellen. Die Polymerisation soll dabei einerseits kontrolliert gestartet werden können und gleichzeitig nach der erfolgten Initiierung schnell und einfach durchführbar sein.

Darüber hinaus war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Verbindung als latenten Initiator zur Verfügung zu stellen, die in Gegenwart von Monomeren bei Temperaturen von bis zu 40 °C für mindestens 8 h stabil ist, d.h. maximal zu einem 5%igen Monomerumsatz führt, und gleichzeitig nach der Aktivierung zu einem mindestens 90%igen Umsatz der Monomere zu Polymeren führt.

Darüber hinaus sollen die als latente Initiatoren eingesetzten Verbindungen an sich lagerstabil und leicht, sowie sicher handelbar sein.

Darüber hinaus soll eine Mischung aus den Initiatoren und Laurinlactam derart lagerstabil sein, dass ohne Probleme ein Gewebe oder Gestricke damit getränkt werden kann und danach durch Aktivierung der Polymerisation aus den getränkten Geweben oder Gestricken ein Composite-Material herstellbar ist.

Darüber hinaus besteht die Aufgabe, mittels eines geeigneten Initiierungsmechanismus Copolymere aus Laurinlactam und anderen Lactamen und/oder Lactonen herzustellen.

Weitere nicht explizit genannte Aufgaben können sich aus der Beschreibung, den Beispielen sowie den Ansprüchen ergeben, auch ohne an dieser Stelle explizit aufgeführt zu sein.

Lösung

Gelöst werden die Aufgaben durch ein neuartiges Verfahren zur Initiierung einer Polymerisation von Laurinlactam. Bei diesem Verfahren werden die Monomere oder die Monomerlösung mit einem geschützten N-heterozyklischen Carben versetzt und die

5 Polymerisation durch die Erhöhung der Temperatur auf eine Starttemperatur, die mindestens 60 °C, bevorzugt mindestens 80 °C beträgt, gestartet. Im Falle einer Substanzpolymerisation liegt die Starttemperatur oberhalb der Schmelztemperatur der Monomermischung. Diese Schmelztemperatur lässt sich vom Fachmann einfach bestimmen. Reines Laurinlactam hat eine Schmelztemperatur von ca. 150 °C. Besonders bevorzugt wird die Polymerisation in

10 Substanz bei einer Temperatur zwischen 150 °C und 220 °C gestartet. Die erfindungsgemäßen Initiatoren zeichnen sich insbesondere dadurch aus, dass diese bei einer tieferen Temperatur, insbesondere bei Raumtemperatur keine bzw. kaum eine Aktivität zeigen und somit eine Mischung aus den Initiatoren und dem Laurinlactam lagerstabil ist. „Kaum eine Aktivität“ meint in diesem Zusammenhang, dass es in einer Mischung aus dem

15 Laurinlactam und dem Initiator über einen Zeitraum von 20 h bei Raumtemperatur zu einem maximal 5%igen Umsatz der Monomere kommt.

Insbesondere sind geschützte N-heterozyklischen Carbene mit einem pKS-Wert von mindestens 24, bevorzugt zwischen 24 und 30 geeignet. Weniger basische geschützte N-heterozyklischen Carbene weisen keine oder eine nur geringe Initiatoraktivität auf. Der pKS-

20 Wert bezieht sich dabei auf einen Wert bei 25 °C in wasserfreiem DMSO.

Somit lassen sich solche Mischungen insbesondere sehr gut zur Herstellung von Composites verwenden. Dazu werden z.B. faserförmige Träger, beispielsweise in Form von vorgeformten Gelelen oder Gestriken mit der Mischung getränkt und anschließend auf die Initiierungstemperatur erwärmt. Die genaue Initiierungstemperatur hängt dabei von dem

25 jeweiligen Initiator, d.h. von dem Carben und der verwendeten Schutzgruppe ab und ist im Einzelfall einfach für einen Fachmann zu ermitteln.

Im Falle einer Lösungspolymerisation ist die Wahl des Lösungsmittels für den Fachmann aus verschiedenen Faktoren zu treffen. So muss das Lösungsmittel bei der Polymerisationstemperatur gute Lösungseigenschaften für die Monomere, die Initiatoren und

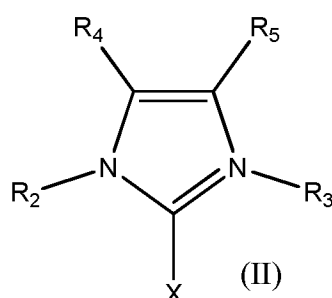
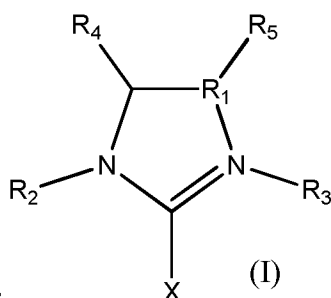
30 gegebenenfalls für das entstehende Polymer haben. Weiterhin sollte das Lösungsmittel nicht zu protisch sein, um eine parallele Initiierung zu vermeiden. Darüber hinaus ist es selbstverständlich, dass das Lösungsmittel für die jeweiligen Prozessparameter, wie

Temperatur und Druck geeignet sein muss. Ein Beispiel für ein geeignetes Lösungsmittel ist DMSO.

Im Falle der Herstellung von Composite-Materialien können die faserförmigen Träger beispielsweise aus Glas, Kohlenstoff, Kunststoffen, wie Polyamid (Aramid) oder Polyester, Naturfasern oder mineralischen Fasermaterialien wie Basaltfasern oder keramische Fasern bestehen. Die Fasern bilden dabei bevorzugt ein textiles Flächengebilde aus Vlies, Maschenware, Gewirke oder Gestricke, nicht maschige Gebinde wie Gewebe, Gelege oder Geflechte. Die Fasern können aber auch schlicht als Langfaser- oder Kurzfasermaterial vorliegen.

- 10 Dieses Verfahren ist geeignet zur Polymerisation von Laurinlactam. Auch Mischungen aus Laurinlactam und anderen Lactamen und/oder Lactonen können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren polymerisiert werden.

Insbesondere handelt es sich bei dem geschützten N-heterozyklischen Carben um eine Verbindung mit einer der beiden Formeln (I) oder



15 (II):

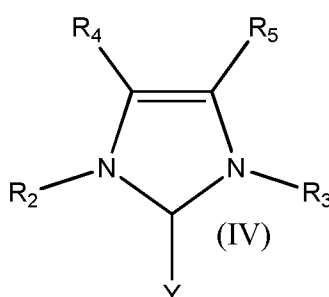
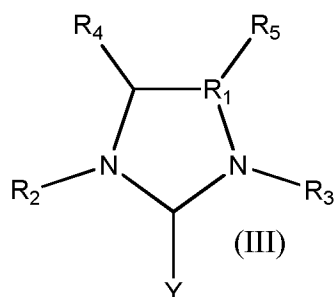
Dabei steht R_1 für einen CH_2 -, C_2H_4 -, C_3H_6 - oder einen entsprechenden substituierten Rest. R_2 und R_3 können identisch oder jeweils unterschiedlich zueinander sein. Bevorzugt handelt es sich bei R_2 bzw. bei R_3 um einen cyclischen, verzweigten oder linearen, optional Heteroatome aufweisenden Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder einen substituierten oder nicht substituierten aromatischen Rest. R_4 und R_5 können identisch oder jeweils unterschiedlich zueinander sein. Bevorzugt handelt es sich bei R_4 bzw. bei R_5 um Wasserstoff, einen cyclischen, verzweigten oder linearen, optional Heteroatome aufweisenden Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder einen substituierten oder nicht substituierten aromatischen Rest. X steht für CO_2 , CS_2 , Zn, Bi, Sn oder Mg, wobei die aufgeführten Metalle stellvertretend für unterschiedliche Metallverbindungen stehen. Insbesondere handelt es sich bei den metallischen Schutzgruppen um ZnX'_2 , BiX'_3 , SnX'_2 oder MgX'_2 , wobei X' für ein Halogen oder ein Pseudohalogen, bevorzugt für Cl steht.

Weiterhin können die metallischen Schutzgruppen weitere, koordinierte Moleküle, wie z.B. ein Lösungsmittelmolekül wie insbesondere Tetrahydrofuran (thf) aufweisen.

Carbene mit einer dieser Gruppe X sind lagerstabil und einfach sowie sicher zu verwenden. Bevorzugt sind Carboxylate (CO_2 -Schutzgruppe) oder Dithionate (CS_2 -Schutzgruppe), da mit diesen Verbindungen die Polymerisation metallfrei erfolgen kann.

Beispiele für das N-heterocyclische Grundgerüst der erfindungsgemäß verwendeten Initiatoren sind insbesondere Imidazol, Imidazolin, Tetrahydropyrimidin und Diazepin.

Alternativ kann es sich bei dem geschützten N-heterozyklischen Carben um eine Verbindung mit einer der beiden Formeln (III) oder (IV)



handeln.

Insbesondere bei Verbindungen der Formeln (II) und (III) mit $\text{R}_1 = \text{CHR}_5$ liegen die pKS-Werte im Grenzbereich der erfinderisch verwendbaren Carbene. In diesen Fällen hängt die Basizität der Verbindungen von den Substituenten R_2 bis R_5 , insbesondere von R_2 und R_3 ab. Ob eine Verbindung geeignet ist, muss daher mittels einer Bestimmung des pKS-Werts bei 25 °C in wasserfreiem DMSO im Vorfeld ermittelt werden.

Dabei steht R_1 wiederum für eine CH_2 -, C_2H_4 -, C_3H_6 - oder einen entsprechenden substituierten Rest. R_2 und R_3 können gleichfalls wieder identisch oder jeweils unterschiedlich zueinander sein. Bevorzugt handelt es sich auch in diesen Fällen um einen cyclischen, verzweigten oder linearen, optional Heteroatome aufweisenden Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder einen substituierten oder nicht substituierten aromatischen Rest. R_4 und R_5 können identisch oder jeweils unterschiedlich zueinander sein. Bevorzugt handelt es sich bei R_4 bzw. bei R_5 um Wasserstoff, einen cyclischen, verzweigten oder linearen, optional Heteroatome aufweisenden Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder einen substituierten oder nicht substituierten aromatischen Rest. Bei der Schutzgruppe Y dagegen kann es sich um einen CF_3 -, C_6F_4 -, C_6F_5 -, CCl_3 - oder OR_4 -Rest, mit R_4 als einen Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, handeln. Analog zu den Verbindungen (I) und (II)

kann es sich auch bei den Verbindungen (III) und (IV) um N-heterozyklische Carbene mit einer metallischen Schutzgruppe aus Zn, Bi, Sn oder Mg handeln. Dabei stehen auch hier die aufgeführten Metalle stellvertretend für unterschiedliche Metallverbindungen.

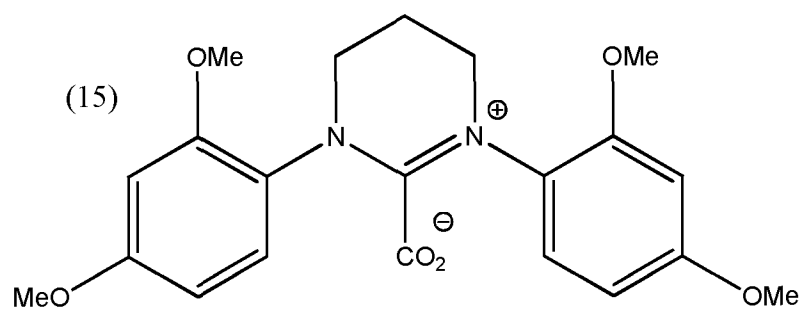
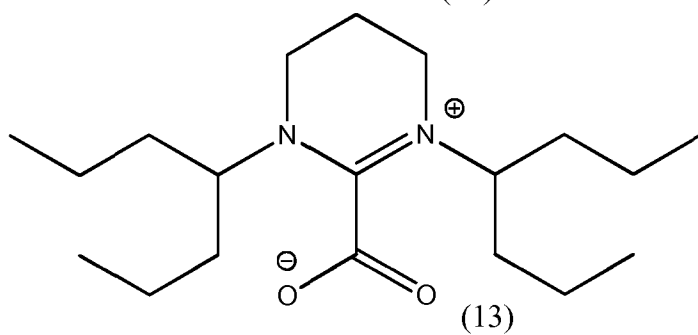
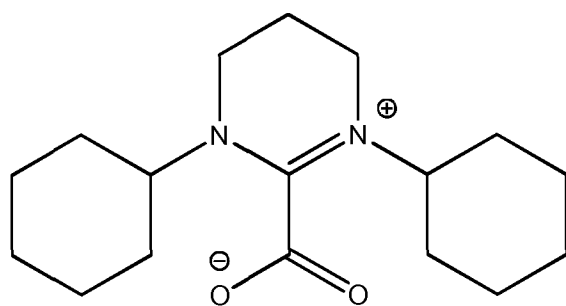
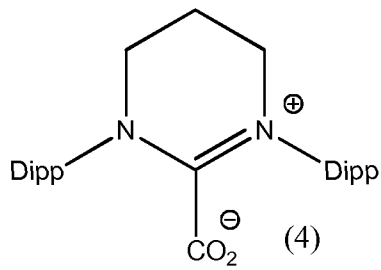
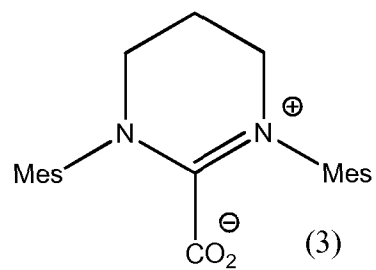
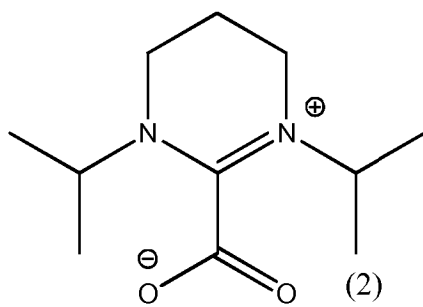
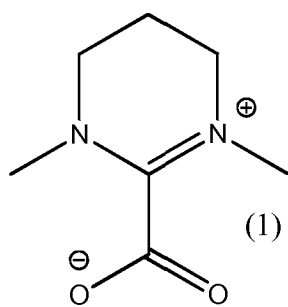
Insbesondere handelt es sich bei den metallischen Schutzgruppen um ZnX'_2 , BiX'_3 , SnX'_2 oder MgX'_2 , wobei X' für ein Halogen oder ein Pseudohalogen, bevorzugt für Cl steht.

Weiterhin können die metallischen Schutzgruppen weitere, koordinierte Moleküle, wie z.B. ein Lösungsmittelmolekül wie insbesondere Tetrahydrofuran (thf) aufweisen.

Nachfolgend werden einige CO_2 -geschützte N-heterozyklischen Carbene aufgezeigt, ohne, dass diese Auflistung in irgendeiner Form einschränkend zu verstehen ist. Dabei ist vor

10 allem auch die Schutzgruppe durch eine der anderen aufgezählten Schutzgruppen ersetzbar. Beispiele für N-heterozyklischen Carbene der Formel (I) mit einem Sechsring – d.h. bei R_1 handelt es sich um eine $(CH_2)_2$ -Gruppe – sind 1,3-Dimethyl-tetrahydropyrimidinium-2-carboxylat (1), 1,3-Diisopropyltetrahydropyrimidinium-2-carboxylat (2), 1,3-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)tetrahydropyrimidinium-2-carboxylat (3), 1,3-Bis-(2,6-
15 diisopropylphenyl)tetrahydropyrimidinium-2-carboxylat (4), 1,3-Biscyclohexyltetrahydropyrimidinium-2-carboxylat (12), 1,3-Bis(4-heptyl)tetrahydropyrimidinium-2-carboxylat (13) und 1,3-Bis-(2,4-dimethoxyphenyl)tetrahydropyrimidinium-2-carboxylat (15):

8



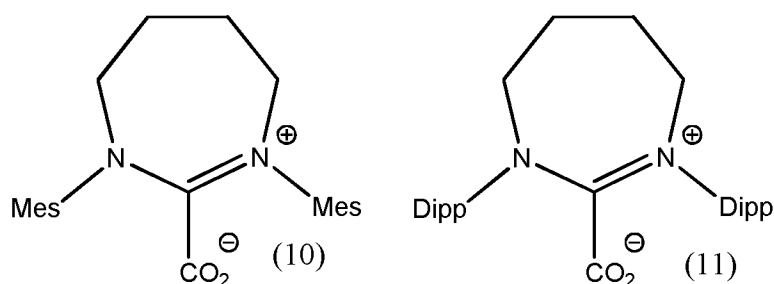
Dabei steht Mes für eine 2,4,6-Trimethylphenyl-Gruppe und Dipp für eine 2,6-Diisopropylphenyl-Gruppe.

Die Polymerisation mit sechsgliedrigen, geschützten N-heterocyclische Carbenen als Initiatoren stellt aufgrund der hohen Basizität dieser Carbene eine bevorzugte

- 5 Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dar. Bei diesen Carbenen handelt es sich besonders bevorzugt um sechsgliedrige N-Heterocyclen der Formel (I) mit $R_1 = C_2H_4$. Damit handelt es sich bei R_5 in Formel (I) um ein Wasserstoffatom.

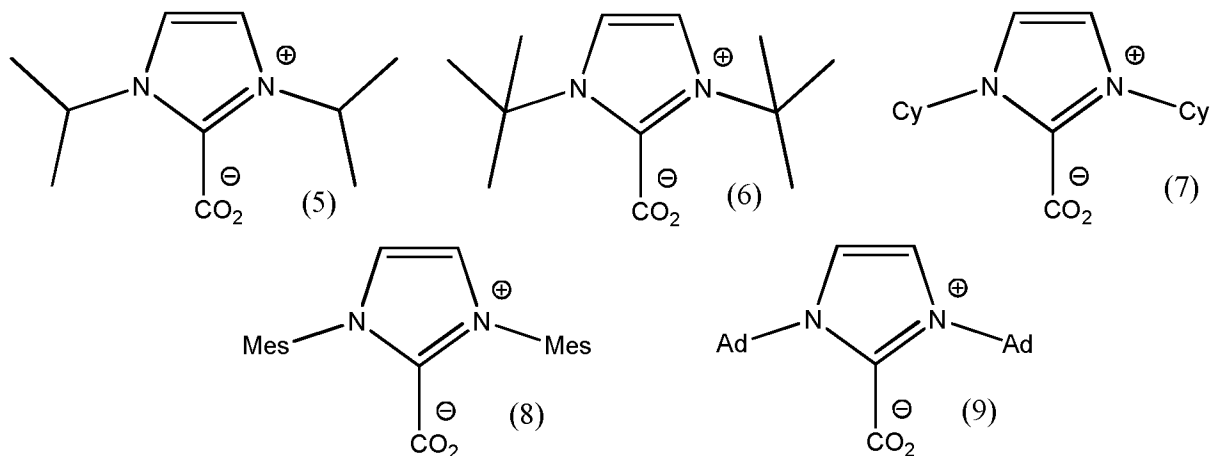
Beispiele für Formel (I) mit einem Siebenring, d.h. bei R_1 handelt es sich um eine $(CH_2)_3$ -Gruppe, sind 1,3-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)tetrahydro-[1,3]-diazepinium-2-carboxylat (10)

10 und 1,3-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)tetrahydro-[1,3]-diazepinium-2-carboxylat (11):



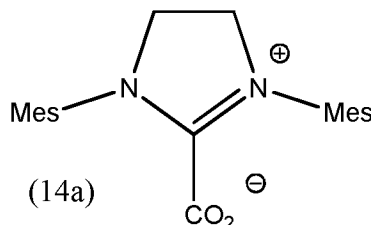
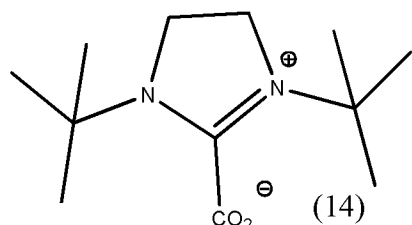
Beispiele für Verbindungen nach Formel (II) sind 1,3-Diisopropylimidazolium-2-carboxylat (5), 1,3-Ditertbutylimidazolium-2-carboxylat (6), 1,3-Dicyclohexylimidazolium-2-carboxylat (7), 1,3-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolium-2-carboxylat (8) und 1,3-Adamantyl-

15 imidazolium-2-carboxylat (9):



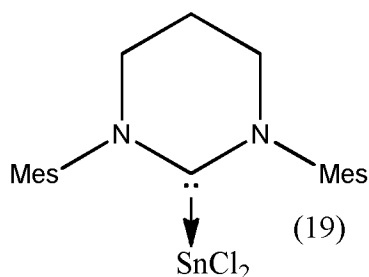
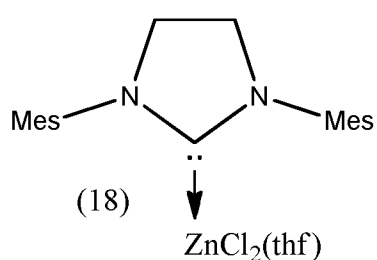
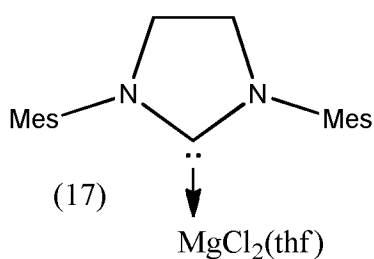
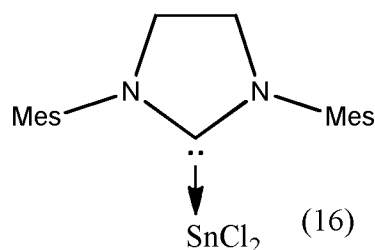
Dabei steht Cy für eine Cyclohexyl-Gruppe und Ad für eine Adamantyl-Gruppe. Bei den zweifach ungesättigten geschützten Fünfring-N-heterocyclischen Carbenen hängt die Basizität sehr von den jeweiligen Substituenten ab. Während Verbindung (6) bei 180 °C eine Polymerisation mit hohem Umsatz initiiert, ist Verbindung (5) unter gleichen Bedingungen ungeeignet.

Beispiele für Initiatoren der Formel (I) mit R_1 gleich CH_2 sind 1,3-Ditertbutyl-imidazolinium-2-carboxylat (14) und 1,3-Di-(2,4,6-trimethylphenyl)-imidazolinium-2-carboxylat (14a):



Die einfach ungesättigten Fünfringe der Verbindungen (14) und (14a) weisen eine ausreichende Basizität auf und sind als Initiatoren für die Laurinlactam Polymerisation geeignet.

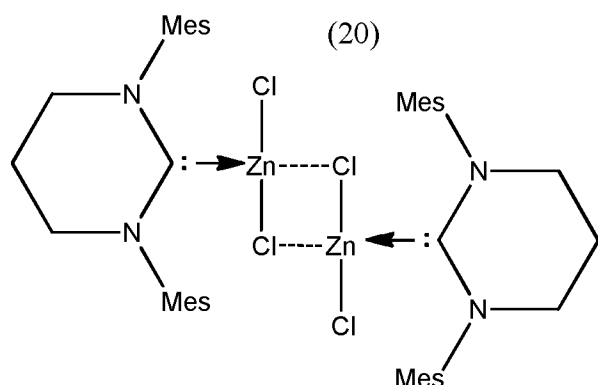
Beispiele für metallgeschützte N-heterocyclische Carbene sind die Verbindungen (16) bis (19):



Dabei zeigt sich, dass die weniger basischen fünfgliedrigen N-heterocyclische Carbene auch im Falle einer Metallschutzgruppe aufgrund der geringen Basizität zu keiner Polymerisation

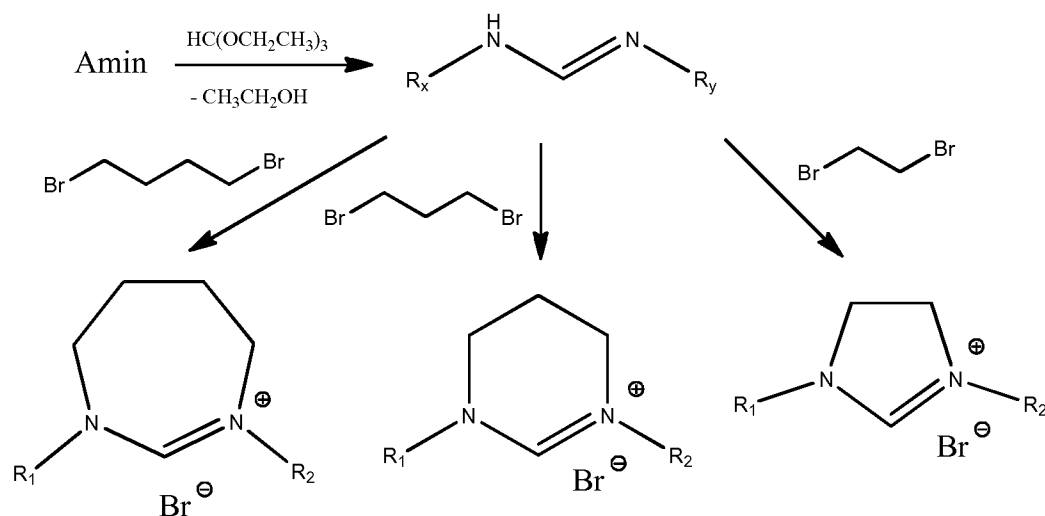
bei 180 °C führen. Im Gegensatz dazu ist die Verbindung (19) durchaus als Initiator geeignet.

Die metallgeschützten N-heterocyclische Carbene können auch in einer dimeren Form vorliegen. Ein Beispiel dazu ist die Verbindung (20):



5

Die Herstellung dieser Verbindungen ist allgemein literaturbekannt. Insbesondere die Cyclisierung von Amidinen, welche aus Aminen und Orthoestern leicht verfügbar sind, ermöglicht einen einfachen Zugang zu unterschiedlichen Ringgrößen.



- 10 Bevorzugt erfolgt darauf die Deprotonierung mit einer starken, sterisch gehinderten Base, wie z.B. Kaliumhexamethyldisilazan (KHMDs) in einem Lösungsmittel wie z.B. THF. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand z.B. mit Et₂O aufgeschlämmt. Nach Filtration wird CO₂ oder eine andere Schutzgruppe wie beispielsweise SnCl₂ zugegeben. Eine weitere anschließende Filtration in z.B. Diethylether und Trocknung im Vakuum erlaubt die Synthese
- 15 sauberer Zielverbindungen, so dass oft nicht einmal mehr umkristallisiert werden muss. Zusammen mit der einfachen Bildung von Amidinen und ihrer Zyklisierung mit Dihalogeniden

liegt ein attraktiver Syntheseweg mit einer minimalen Stufenanzahl bereit, bei dem keine Chromatographien oder andere Aufreinigungen nötig sind. Diese beiden Reaktionen können zum Beispiel auch in Luftatmosphäre erfolgen. Lediglich die Bildung des freien Carbens durch Umsetzung mit der starken Base muss unter Luftausschluss erfolgen. Die Synthese kann beispielsweise in Iglesias et al., *Organometallics* 2008, 27, 3279-3289 nachgelesen werden. Die Synthese entsprechender CS₂-Komplexe kann beispielsweise in Delaude, Eur. J.Inorg.Chem. 2009, 1681-1699 oder in Delaude et al., Eur. J.Inorg.Chem. 2009, 1882-1891 nachgelesen werden.

Überraschend wurde gefunden, dass die Polymerisation bei verhältnismäßig geringen Temperaturen von z.B. 180°C je nach Auswahl des geschützten N-heterozyklischen Carbens sehr schnell erfolgen kann. So ist bei 180 °C ein 80%iger Umsatz der Monomere bereits bei t₅₀ < 50 min möglich. Gleichzeitig sind die Polymerisationslösungen oder auch eine reine Monomermischung, das N-heterozyklischen Carben enthaltend, derart kombinierbar, dass diese bei Raumtemperatur für mehrere Stunden zu keiner Polymerisation führen. Ein großer Vorteil der vorliegenden Erfindung ist somit die Latenz der Polymerisation.

Dieser Zusammenhang bringt große Vorteile in großtechnischen Verfahren. So können Reaktionsmischungen hergestellt werden und kontrolliert zu einem beliebigen Zeitpunkt durch eine simple Temperaturerhöhung gestartet werden. Damit können die Mischungen zum Beispiel außerhalb eines Reaktionsgefäßes gemischt werden und nur für die reine Polymerisation in einen Reaktionskessel überführt werden. Darüber hinaus kann auf Basis eines solchen Initiatorsystems eine kontinuierliche Polymerisation, unter kontinuierlicher Zugabe der Reaktionsmischung in einen Rohr- oder Schlaufenreaktor bzw. einen Extruder oder Kneeter erfolgen.

Weiterhin kann die Polymerisation so optimiert werden, dass ein nahezu quantitativer Umsatz der Monomere erfolgt. Dies ist sowohl in Lösungs- als auch in einer Substanzpolymerisation möglich.

Darüber hinaus können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren die Molekulargewichte der Polymere in einem breiten Spektrum eingestellt werden. So sind insbesondere Polymere mit einem mittels einer GPC-Messung gegen einen Polystyrol-Standard bestimmten gewichtsmittleren Molekulargewicht zwischen 5000 und 50 000 g/mol herstellbar.

Ein zur Herstellung von Composite-Materialien alternatives Anwendungsfeld des erfindungsgemäßen Initiierungsverfahrens ist die Verwendung des Verfahrens zur Herstellung von Gusspolyamiden.

Gusspolyamide sind zumeist besonders hochmolekulare Polyamide. Die Herstellung erfolgt
5 rein chemisch und in der Regel drucklos. In einer Form werden die monomere Rohstoffe, enthaltend Laurinlactam, unter Wärme zum Polyamid polymerisiert. Dazu werden Mischungen aus der Monomerzusammensetzung – also Laurinlactam und optionalen Comonomeren - und den erfindungsgemäßen latenten Initiatoren in eine Form gegossen oder gespritzt. Nach der Initiierung der Polymerisation in der Form durch Erhöhen der
10 Temperatur auf die Starttemperatur entsteht ein homogener Werkstoff mit besonders hoher Kristallinität, der die extrudierten Polyamide bezüglich der hervorragenden Eigenschaften nochmal deutlich übertrifft. Kennzeichnend für Halbzeuge und Formteile aus Gusspolyamiden sind insbesondere die Zähigkeit bei hoher Härte, eine gute Abriebfestigkeit, ein gutes Dämpfungsvermögen und die weiterhin leichte Verarbeitbarkeit dieser Werkstoffe.
15 Dies gilt insbesondere auch für ein aus Laurinlactam gefertigtes Guss-Polyamid 12. Typische Anwendungen für dieses Material sind große Maschinenelemente, z.B. Gleitlager, Antriebselemente, Seilrollen für Seilbahnen, Schwerlastrollen für Portalkräne oder Stanzplatten.

Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens bei der Herstellung solcher Guss-Polyamide
20 ist die hohe Kontrolle über den Prozess. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich eine Form erst vollständig mit der die Initiatorkomponente enthaltenden Monomerzusammensetzung auszufüllen, bevor die Polymerisation gezielt gestartet wird. Dies führt zu einer besseren Formtreue und Oberflächengüte des Endprodukts und während des Gussprozesses zu einem deutlich einfacheren und sichereren Verfahrensablauf, da eine
25 nach Stand der Technik unweigerlich auftretende Initiierung vor dem Gießen ausgeschlossen werden kann.

Somit sind auch die Composite-Materialien, die mittels des weiter oben beschriebenen Verfahrens herstellbar sind, als auch die nach diesem Verfahren herstellbaren Gussteil Bestandteil der vorliegenden Erfindung.

Beispiele

Allgemeine Polymerisationsvorschrift

Zur Polymerisation wurden Laurinlactam, der Initiator, ggf. Benzylalkohol und ggf. ein Lösungsmittel, z.B. DMSO, DMF oder Toluol, in einer Glove-Box unter Argon-Atmosphäre
5 zusammen abgewogen überführt. Das Laurinlactam wurde in technischer Qualität (98% Reinheit) ohne besondere Aufreinigung eingesetzt. Im Falle einer Lösungspolymerisation wurde getrocknetes DMSO als Lösungsmittel und als Reaktionsgefäß ein Schlenkkolben verwendet. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde durch Zugabe von m-Kresol abgebrochen
10 und das Produkt bei einer Temperatur von 190 °C in m-Kresol gelöst. Anschließend wurde das Produkt aus einer inzwischen abgekühlten Lösung in Aceton gefällt, abfiltriert und dreimal mit Aceton gewaschen. Die Bestimmung der Ausbeute erfolgte durch Wiegen des hochvakuumgetrockneten Produkts.

Die genauen Mengen und die Art der verwendeten Initiatoren und ggf. weiterer Komponenten können der Tabelle 1 entnommen werden.

15 In Tabelle 1 finden sich erste Ergebnisse einer Substanzpolymerisation von Laurinlactam (Monomer).

Tabelle 1

Beispiel	NHC	Temperatur	Zeit	Molverhältnis	Ausbeute	M _w (PDI)
		[°C]	[h]	NHC / Monomer	[%]	[g/mol]
1	(2)	180	45	1:100	82	24 300 (2,9)
2	(12)	180	45	1:100	100	18 900 (2,6)
3	(12)	180	45	1:200	100	n.b.
4	(13)	180	45	1:100	93	15 400 (2,3)
5	(6)	180	45	1:100	71	21 000 (2,8)
6	(14)	180	45	1:100	96	18 300 (2,6)
VB1	-	180	45	-	--	--
VB2	(13)	20	45	1:100	--	--
VB3	(5)	180	45	1:100	--	--
VB4	(18)	180	45	1:100	--	--

Der Umsatz, die Starttemperatur und das Molekulargewicht können durch die Wahl der
 5 Initiatoren und die Polymerisationstemperatur eingestellt werden können. Weiterhin ist
 ersichtlich, dass selbst quantitative Umsätze in sehr kurzen Polymerisationszeiten erreicht
 werden können.

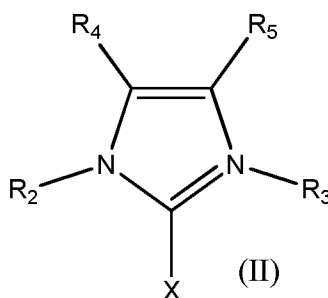
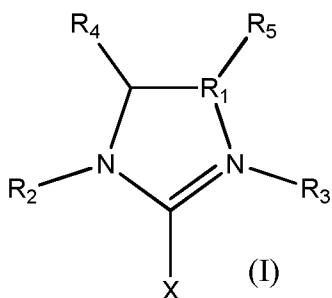
In Tabelle 1 finden sich auch Vergleichsbeispiele (VB). Mit VB1 wird gezeigt, dass das
 gleiche System ohne Zugabe des erfinderischen Initiators keine Polymerisationsaktivität
 10 zeigt. Mit VB2 wird gezeigt, dass bei Raumtemperatur erfindungsgemäß keine bis keine
 nennenswerte Polymerisation stattfindet. Die Systeme sind somit latent.

Mit VB3 und VB4 wird gezeigt, dass geschützte N-heterocyclische Carbene mit einer geringen Basizität, d.h. mit einem pKS-Wert kleiner 24 bei 180 °C keine Polymerisation initiieren.

Ansprüche

1. Verfahren zur Initiierung einer Polymerisation von Laurinlactam, dadurch gekennzeichnet, dass die Laurinlactam enthaltende Monomermischung oder Momomerlösung mit einem geschützten N-heterozyklischen Carben, welches einen in wasserfreiem DMSO bestimmten pKS-Wert von mindestens 24 aufweist, versetzt wird und die Polymerisation durch die Erhöhung der Temperatur auf eine Starttemperatur, die mindestens 60 °C beträgt und im Falle einer Substanzpolymerisation oberhalb der Schmelztemperatur der Monomermischung liegt, gestartet wird.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem geschützten N-heterozyklischen Carben um eine Verbindung mit einer der beiden Formeln (I) oder (II)

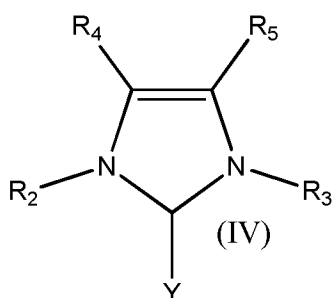
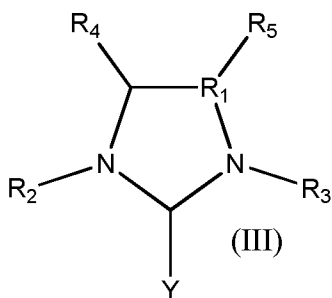


handelt, wobei es sich bei

R_1 um einen CH_2 -, C_2H_4 -, C_3H_6 - oder einen entsprechenden substituierten Rest handelt, bei R_2 und R_3 identisch oder jeweils unterschiedlich zueinander um einen cyclischen, verzweigten oder linearen, optional Heteroatome aufweisenden Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder einen substituierten oder nicht substituierten aromatischen Rest, bei R_4 und R_5 identisch oder jeweils unterschiedlich zueinander um Wasserstoff, einen cyclischen, verzweigten oder linearen, optional Heteroatome aufweisenden Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder einen substituierten oder nicht substituierten aromatischen Rest und bei X um CO_2 , ZnX'_2 , BiX'_3 , SnX'_2 oder MgX'_2 , wobei X' für ein Halogen oder ein Pseudohalogen steht, handelt.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem geschützten N-heterozyklischen Carben um eine Verbindung mit einer der beiden Formeln (III) oder (IV)

18



handelt, wobei es sich bei

R₁ um einen CH₂-, C₂H₄-, C₃H₆- oder einen entsprechenden substituierten Rest handelt, bei R₂ und R₃ identisch oder jeweils unterschiedlich zueinander um einen cyclischen, verzweigten oder linearen, optional Heteroatome aufweisenden Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder einen substituierten oder nicht substituierten aromatischen Rest, bei R₄ und R₅ identisch oder jeweils unterschiedlich zueinander um Wasserstoff, einen cyclischen, verzweigten oder linearen, optional Heteroatome aufweisenden Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder einen substituierten oder nicht substituierten aromatischen Rest und bei Y um einen CF₃-, C₆F₄-, C₆F₅-, CCl₃-, OR₄,-Rest, mit R₄ als einen Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, ZnX'₂, BiX'₃, SnX'₂ oder MgX'₂, wobei X' für ein Halogen oder ein Pseudohalogen steht, handelt.

4. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das aus dem Verfahren erhaltene Polymer in einer GPC-Messung gegen einen Polystyrol-Standard ein gewichtsmittleres Molekulargewicht zwischen 5000 und 50 000 g/mol aufweist.
5. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Polymerisation um eine Substanzpolymerisation handelt, und dass die Starttemperatur zwischen 150 °C und 220 °C liegt.
6. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die geschützten N-heterozyklischen Carbene einen pKS-Wert zwischen 25 und 30 aufweisen.
7. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den geschützten N-heterozyklischen Carbenen um sechsgliedrige N-Heterocyclen der Formel (I) mit R₁ = C₂H₄ handelt.

8. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Monomermischung bzw. Monomerlösung neben Laurinlactam auch ϵ -Caprolacton und/oder ein oder mehrere Lactone enthält.
- 5 9. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass vor der Polymerisation ein faserförmiges Trägermaterial mit einer Zusammensetzung enthaltend Laurinlactam, optionale Comonomere und geschützte N-heterozyklische Carbene getränkt wird und anschließend die Temperatur auf die Starttemperatur erhöht wird.
- 10 10. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass eine Zusammensetzung enthaltend Laurinlactam, optionale Comonomere und geschützte N-heterozyklische Carbene in eine Form gegossen oder gespritzt wird und die Polymerisation in dieser Form durch eine Temperaturerhöhung auf die Starttemperatur initiiert wird.
- 15 11. Composite-Material, dadurch gekennzeichnet, dass es mittels einem Verfahren gemäß Anspruch 9 herstellbar ist.
12. Gussteil, dadurch gekennzeichnet, dass es mittels einem Verfahren gemäß Anspruch 10 herstellbar ist.