

Verfahren zur sauren Hydrolyse von reinem Polylaurinlactam

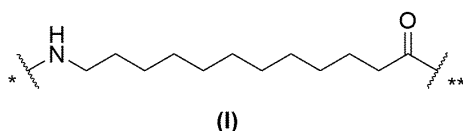
- Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur sauren Hydrolyse von
- 5 Polylaurinlactam mit Schwefelsäure. Als Ausgangsmaterial eignet sich besonders Polylaurinlactam, was wiederverwertet werden soll und sich durch einen geringen Gehalt an Laurinlactam auszeichnet.

Hintergrund der Erfindung

10

Polylaurinlactam (Cas-Nr.: 24937-16-4; alternative Bezeichnungen: Nylon 12, Polyamid 12; im Folgenden abgekürzt mit „PA12“) ist ein industriell wichtiges Polymer.

- PA12 umfasst Wiederholungseinheiten der folgenden Struktur (I), wobei die mit (*) bezeichnete
- 15 Bindung einer Wiederholungseinheit an die mit (**) der benachbarten Wiederholungseinheit bindet.



- PA12 wird in Anwendungen u. a. für seine hohe Hydrolysebeständigkeit geschätzt und differenziert sich durch diese Eigenschaft klar von kurzkettigen Polyamiden wie Polycaprolactam
- 20 (Cas-Nr.: 25038-54-4; alternative Bezeichnung: Polyamid 6; im Folgenden abgekürzt mit „PA6“) oder Poly-(*N,N'*-hexamethylenadipindiamid)/ Poly-(hexamethylenadipamid) (Cas-Nr.: 32131-17-2; alternative Bezeichnung: Polyamid 66; im Folgenden abgekürzt mit „PA66“).

- PA6 und PA66 nehmen bedingt durch die höhere Dichte an Amid-Gruppen ein Mehrfaches an
- 25 Wasser auf. Weiterhin liegt das Reaktionsgleichgewicht bei kurzkettigen Polyamiden deutlich weiter auf Seite der Monomere, so dass die Hydrolyse deutlich schneller laufen kann. Das Recycling dieser Materialien erfordert ein Spalten der Amid-Bindung, welche üblicherweise sauer oder basisch katalysiert erfolgt, um zu definierten Monomerbausteinen zu gelangen.

- 30 Erste Ansätze zur chemischen Wiederverwertung von Nylon 66 werden verfolgt, seitdem es diese Materialien gibt.

- US 2,872,420 beschreibt ein Verfahren zur Rückgewinnung von Nylon 66 aus Abfällen mit Schwefelsäure. Schwefelsäure hoher Reinheit hat demnach nur einen geringen Einfluss auf das
- 35 Molekulargewicht von Polyamiden und kann so für eine Aufreinigung durch Auflösen und Ausfällen genutzt werden.

Das Recycling von Nylon 6 ist ein spezieller Fall, da sich das Monomer Caprolactam destillativ aus dem Reaktionsgemisch abtrennen lässt und die Reaktion so auch mit nicht-quantitativem Zusatz von Säure oder Base zu einem hohen Umsatz gebracht werden kann.

- 5 Die Behandlung von PA6 und PA66 mit Basen oder mineralischen Säuren bei höheren Temperaturen in Anwesenheit von Wasser führt zu deren Abbau in die Monomerbausteine.

US 2,407,896 A und US 3,069,465 A beschreiben die Hydrolyse von PA 66 mit Schwefelsäure.

- 10 WO 97/00846 A1 beschreibt die Hydrolyse von PA66 mit Salpetersäure.

US 2,840,606 A beschreibt die alkalische Hydrolyse von kurzkettigen AAB-B-Typ Polyamiden. Alkalisch katalysiert bilden sich als Komponenten das Diamin und die Disäure bei Temperaturen größer 160 °C zurück. Die Zugabe aliphatischer Alkohole beschleunigt die Reaktion.

15

Während die Hydrolyse von PA6 mit den im Stand der Technik beschriebenen Verfahren funktioniert, ist die Aufarbeitung von wässrigen Lösungen dieser Aminosäure schwierig, da die kurzkettigen ω -Aminocarbonsäuren sowohl als Salz als auch als freie Säure gut löslich sind und daher die Reinigung die Destillation großer Wassermengen erfordert.

20

CN102399363 A beschreibt die Hydrolyse von Nylon-6 durch hydrolytischen Abbau über festen Säuren, die SO_4^{2-} -Gruppen aufweisen. Es wird Weg beschrieben, daraus Schmelzkleber herzustellen. Die Reaktion wird nicht zu einem vollständigen Umsatz gebracht.

- 25 DE1240087B beschreibt die Aufarbeitung längerkettiger ω -Aminocarbonsäuren wie ω -Aminododecansäure.

Die hydrolytische Wiederaufbereitung von Polyamid 12 ist aufgrund seiner höheren Stabilität technisch anspruchsvoller.

30

JPS55-108453 A beschreibt den Abbau von Polyamid 12 durch Zusatz von Wasser und Phosphorsäure bei der Extrusion. Es handelt sich aber nur um den Abbau von Molekulargewicht auf einen Wert, der oberhalb des Wertes des Monomers liegt. Dieser Abbau geht demnach nicht bis hin zur Aminolaurinsäure.

35

DE 693 09 709 T2 beschreibt die Hydrolyse und Oxidation von Polyamiden. Als mögliches Polyamid werden PA6, PA66 und PA12 genannt. Die Reaktion beruht darauf, dass im Hydrolysemedium Nitrosogruppen gelöst sind.

DE 3401415 A beschreibt die Aufarbeitung eines Abfallstromes aus der Herstellung von Laurinlactam. Dieser Abfallstrom besteht aus einer Mischung aus Laurinlactam, Oligo- und Polyamiden sowie weiteren Verunreinigungen. Über säure- bzw. basenkatalysierte Hydrolyse gelingt die Umsetzung zur ω -Aminolaurinsäure.

5

Es wurde nun festgestellt, dass die Hydrolyse in dem in DE 3401415 A beschriebenen Verfahren durch Laurinlactam als Weichmacher erleichtert wurde. PA-12-Abfallstoffe umfassen Laurinlactam in den meisten Fällen jedoch nicht.

- 10 Daneben beschreibt die US 4,170,588 A ein Verfahren zur Hydrolyse von Polylaurinlactam mit Schwefelsäure bei 80 °C.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand demnach darin, ein verbessertes Verfahren zu Hydrolyse von Polyamid-12-Abfallstoffen zur Verfügung zu stellen.

15

Es wurde nun überraschend ein Verfahren gefunden, welches diese Aufgabe löst.

Kurzbeschreibung der Erfindung

20

Die vorliegende Erfindung betrifft demnach ein Verfahren zur Hydrolyse von Polylaurinlactam,

wobei Polylaurinlactam mit Schwefelsäure bei einer Temperatur von 125 °C bis 190 °C, bevorzugt 140 °C bis 180 °C, noch bevorzugter 150 °C bis 170 °C, noch mehr bevorzugter 160 bis 165 °C in

- 25 ω -Aminolaurinsäure gespalten wird.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

- 30 Es hat sich überraschend gezeigt, dass die Hydrolyse von Polylaurinlactam mit Schwefelsäure gegenüber den im Stand der Technik beschriebenen Verfahren mit einer höheren Ausbeute verläuft.

- 35 Das Polylaurinlactam, welches im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt wird, ist nicht weiter beschränkt. Bevorzugt wird wiederzuverwertendes Material (PA12-Abfall) genutzt.

Das Polylaurinlactam wird insbesondere als Pulver eingesetzt, da damit die Hydrolyse durch die Vergrößerung der Oberfläche beschleunigt werden kann. Geeignetes pulverförmiges PA12 ist beispielsweise in EP 0 911 142 A1 beschrieben. Dazu kann PA12, bevor es im

erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt wird, mit dem Fachmann bekannten Verfahren zu Pulver zerrieben werden.

- Das erfindungsgemäß eingesetzte PA12 umfasst Wiederholungseinheiten der vorgenannten
- 5 Struktur (I), wobei die mit (*) bezeichnete Bindung einer Wiederholungseinheit an die mit (**) der benachbarten Wiederholungseinheit bindet.
- Bevorzugt hat das erfindungsgemäß eingesetzte PA12 dabei eine Molmasse von 1000 bis 10^6 g/mol, bevorzugter von 3000 bis 200000 g/mol, noch bevorzugter von 15000 bis 150000 g/mol, noch bevorzugter 25000 bis 120000 g/mol, noch mehr bevorzugter 40000 bis 95000 g/mol, noch
- 10 bevorzugter 80000 g/mol.

- Insbesondere eignet sich die vorliegende Erfindung zur Hydrolyse von Polylaurinlactam mit einem geringen Gehalt an Laurinlactam. Bevorzugt wird Polylaurinlactam eingesetzt, was einen Gehalt an Laurinlactam von < 4.9 Gew.-%, bevorzugt < 4.0 Gew.-%, noch bevorzugter < 3.0 Gew.-%, noch
- 15 mehr bevorzugter < 1.0 Gew.-%, noch viel mehr bevorzugter < 0.01 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Summe der Massen von PA12 und Laurinlactam, aufweist.

- Insbesondere eignet sich die vorliegende Erfindung zur Hydrolyse von Polylaurinlactam mit einem geringen Gehalt an ω -Aminolaurinsäure. Bevorzugt wird Polylaurinlactam eingesetzt, was einen
- 20 Gehalt an ω -Aminolaurinsäure von < 4.9 Gew.-%, bevorzugt < 4.0 Gew.-%, noch bevorzugter < 3.0 Gew.-%, noch mehr bevorzugter < 1.0 Gew.-%, noch viel mehr bevorzugter < 0.3 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Summe der Massen von PA12 und ω -Aminolaurinsäure, aufweist.

- Dies unterscheidet das vorliegende Verfahren insbesondere vom Verfahren in DE 3401415 A, in dem Rückstände aus der Herstellung von Laurinlactam hydrolysiert werden, was zu einem hohen
- 25 Anteil von Laurinlactam in dem zu hydrolysierenden Edukt führt.

- Demgegenüber eignet sich die Hydrolyse mit Schwefelsäure im erfindungsgemäßen Verfahren besonders gut für die Verwendung von zu recycelndem Material, welches sich durch einen
- 30 geringen Gehalt an Laurinlactam und ω -Aminolaurinsäure auszeichnet.

Die Hydrolyse kann nach dem Fachmann bekannten Verfahren durchgeführt werden.

- Die Temperatur im erfindungsgemäßen Verfahren liegt bei 125 °C bis 190 °C, bevorzugt 140 °C
- 35 bis 180 °C, noch bevorzugter 150 °C bis 170 °C, noch mehr bevorzugter 160 bis 165 °C.

Der Druck im erfindungsgemäßen Verfahren liegt bevorzugt im Bereich 1 bar bis 100 bar, bevorzugt 10 bar bis 60 bar.

Typischerweise wird das zu hydrolysierende Polylaurinlactam in einem Reaktionsgefäß, beispielsweise einem mit Edelmetall wie Gold oder Edelstahl beschichtetem Autoklaven, vorgelegt und mit der Schwefelsäure versetzt.

- 5 Die Schwefelsäure ist dabei üblicherweise eine wässrige Lösung, wobei der Gehalt an Schwefelsäure in der wässrigen Lösung nicht weiter beschränkt ist.

Der Gehalt an Schwefelsäure in der wässrigen Lösung liegt bevorzugt im Bereich 10 bis 90 Gew.-%, bevorzugt bei 20 bis 80 Gew.-%, bevorzugter 30 bis 50 Gew.-%, noch bevorzugter 35
10 bis 40 Gew.-%.

Das Verhältnis an eingesetzter Schwefelsäure zu eingesetztem Polylaurinlactam ist ebenfalls nicht weiter beschränkt. Insbesondere wird so viel Schwefelsäure eingesetzt, dass das Verhältnis der Gewichte von eingesetzter Schwefelsäure zu eingesetztem PA12 im Bereich 1 : 0.1 bis 1 : 1, bevorzugt im Bereich 1 : 0.2 bis 1 : 0.8, bevorzugter im Bereich 1 : 0.3 bis 1 : 0.7, noch bevorzugter
15 im Bereich 1 : 0.4 bis 1 : 0.6, noch mehr bevorzugter im Bereich 1 : 0.45 bis 1 : 0.51 liegt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt durchgeführt, bis sich mindestens 30 Gew.-%, bevorzugter mindestens 50 Gew.-%, noch bevorzugter mindestens 70 Gew.-%, noch mehr
20 bevorzugter mindestens 90 Gew.-%, noch viel mehr bevorzugter mindestens 99 Gew.-% des eingesetzten PA12 umgesetzt haben.

In einer alternativen besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird, nachdem sich 1 - 99 Gew.-%, bevorzugt 30 - 90 Gew.-%, bevorzugter 50 - 70 Gew.-%, des
25 eingesetzten PA12 umgesetzt haben, Alkalihydroxid zugegeben, um die Schwefelsäure zu neutralisieren (d.h. insbesondere, einen pH von 7 in der Umsetzungsmischung einzustellen), und dann weiteres Alkalihydroxid zugegeben, mit dem als Hydrolysierungskatalysator das übrige PA12 umgesetzt wird.

30 Als Alkalihydroxid wird insbesondere Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid verwendet, bevorzugt Kaliumhydroxid.

In dieser alternativen Ausführungsform wird ausgenutzt, dass die Hydrolyse von PA12 mit einem geringen Gehalt von Laurinlactam oder der sehr ähnlichen ω -Aminolaurinsäure mit Schwefelsäure
35 sehr gut funktioniert. Wenn sich das PA12 bis zu einem gewissen Grad zersetzt hat, kann die übrige hydrolytische Spaltung dann in einem Folgeschritt mit Alkalihydroxiden durchgeführt werden.

Dieser Folgeschritt kann dann bevorzugt wie in DE 3401415 A beschrieben durchgeführt werden.
40

- Insbesondere wird so viel Alkalihydroxid im Folgeschritt eingesetzt, dass nach der Neutralisierung der Schwefelsäure so viel Alkalihydroxid übrig bleibt, dass das Verhältnis der Gewichte von nicht umgesetzten Polylaurinlactam zu übrigem Alkalihydroxid im Bereich 1 : 0.1 bis 1 : 1, bevorzugt im Bereich 1 : 0.2 bis 1 : 0.8, bevorzugter im Bereich 1 : 0.3 bis 1 : 0.7, noch bevorzugter im Bereich 1 : 0.4 bis 1 : 0.6, noch mehr bevorzugter im Bereich 1 : 0.45 bis 1 : 0.51 liegt.

Die Temperatur im Folgeschritt liegt bevorzugt im Bereich 160 °C bis 280 °C, bevorzugt 180 °C bis 250 °C, bevorzugter 200 °C bis 230 °C.

- 10 Der Druck im Folgeschritt liegt bevorzugt im Bereich 1 bar bis 100 bar, bevorzugt 10 bar bis 60 bar.

Im Folgeschritt wird das Alkalihydroxid bevorzugt als wässrige Lösung, noch bevorzugter mit einer Konzentration von 1 bis 10 Gew.-% an Alkalihydroxid eingesetzt.

- 15 Wird der Folgeschritt durchgeführt, kann die übrige Aufarbeitung der gespaltenen PA12 wie in DE 3401415 A beschrieben durchgeführt werden.

Die folgenden Beispiele illustrieren die Erfindung, ohne sie in irgendeiner Form zu beschränken.

Beispiele

Die Depolymerisierung von PA12 mit einem Gehalt von Laurinlactam und ω -Aminolaurinsäure von jeweils $< 1\%$ wurde mit verschiedenen Katalysatoren und Temperaturbedingungen untersucht.

5

Es wurden die folgenden Katalysatoren ausprobiert: KOH, H_2SO_4 , H_3PO_4 .

Die Umsatzrate wurde mit $^1\text{H-NMR}$ in $\text{CDCl}_2 + \text{Trifluoessigsäureanhydrid}$ ermittelt.

10 Die folgenden Versuche wurden durchgeführt:

1. Vergleichsversuch **V1**: H_3PO_4 , $320\text{ }^\circ\text{C}$

6.66 mg PA12 Pulver wurden in einen goldbeschichteten Autoklaven gegeben. Danach wurden 6.8 mg H_3PO_4 (85 %) und 6.30 mg Wasser zugegeben und der Autoklav versiegelt. Der Autoklav wurde in einem Ofen auf $320\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und die Reaktionsmischung für 4 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurde die Mischung mit einer Rate von 100 K/min auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktionsmischung wurde aus dem Reaktor entnommen und durch Zugabe von 1 g Wasser und einer stöchiometrischen Menge an KOH neutralisiert. Die Mischung wurde bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ und 200 mbar getrocknet. Die Umsatzrate des PA12 betrug 96 %.

15

20

2. Vergleichsversuch **V2**: H_3PO_4 , $300\text{ }^\circ\text{C}$

5.9 mg PA12 Pulver wurden in einen goldbeschichteten Autoklaven gegeben. Danach wurden 4.25 mg H_3PO_4 (85 %) und 5.23 mg Wasser zugegeben und der Autoklav versiegelt. Der Autoklav wurde in einem Ofen auf $300\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und die Reaktionsmischung für 4 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurde die Mischung mit einer Rate von 100 K/min auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktionsmischung wurde aus dem Reaktor entnommen und durch Zugabe von 1 g Wasser und einer stöchiometrischen Menge an KOH neutralisiert. Die Mischung wurde bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ und 200 mbar getrocknet. Die Umsatzrate des PA12 betrug 85 %.

25

30

3. Vergleichsversuch **V3**: H_3PO_4 , $250\text{ }^\circ\text{C}$

7.17 mg PA12 Pulver wurden in einen goldbeschichteten Autoklaven gegeben. Danach wurden 4.98 mg H_3PO_4 (85 %) und 6.23 mg Wasser zugegeben und der Autoklav versiegelt. Der Autoklav wurde in einem Ofen auf $250\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und die Reaktionsmischung für 4 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurde die Mischung mit einer Rate von 100 K/min auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktionsmischung wurde aus dem Reaktor entnommen und durch Zugabe von 1 g Wasser und einer stöchiometrischen Menge an KOH neutralisiert. Die Mischung wurde bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ und 200 mbar getrocknet. Die Umsatzrate des PA12 betrug 88 %.

35

40

4. Vergleichsversuch **V4**: H_3PO_4 , 220 °C

6.95 mg PA12 Pulver wurden in einen goldbeschichteten Autoklaven gegeben. Danach wurden 4.6 mg H_3PO_4 (85 %) und 6.30 mg Wasser zugegeben und der Autoklav versiegelt. Der Autoklav wurde in einem Ofen auf 220 °C erhitzt und die Reaktionsmischung für 4 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurde die Mischung mit einer Rate von 100 K/min auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktionsmischung wurde aus dem Reaktor entnommen und durch Zugabe von 1 g Wasser und einer stöchiometrischen Menge an KOH neutralisiert. Die Mischung wurde bei 80 °C und 200 mbar getrocknet. Die Umsatzungsrate des PA12 betrug 87 %.

10

5. Vergleichsversuch **V5**: H_3PO_4 , 200 °C

7.27 mg PA12 Pulver wurden in einen goldbeschichteten Autoklaven gegeben. Danach wurden 5.43 mg H_3PO_4 (85 %) und 6.20 mg Wasser zugegeben und der Autoklav versiegelt. Der Autoklav wurde in einem Ofen auf 200 °C erhitzt und die Reaktionsmischung für 4 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurde die Mischung mit einer Rate von 100 K/min auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktionsmischung wurde aus dem Reaktor entnommen und durch Zugabe von 1 g Wasser und einer stöchiometrischen Menge an KOH neutralisiert. Die Mischung wurde bei 80 °C und 200 mbar getrocknet. Die Umsatzungsrate des PA12 betrug 100 %.

20

6. Erfinderisches Beispiel **E1**: H_2SO_4 , 180 °C

6.5 mg PA12 Pulver wurden in einen goldbeschichteten Autoklaven gegeben. Danach wurden 8.62 mg H_2SO_4 (35 %) zugegeben und der Autoklav versiegelt. Der Autoklav wurde in einem Ofen auf 180 °C erhitzt und die Reaktionsmischung für 4 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurde die Mischung mit einer Rate von 100 K/min auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktionsmischung wurde aus dem Reaktor entnommen und durch Zugabe von 1 g Wasser und einer stöchiometrischen Menge an KOH neutralisiert. Die Mischung wurde bei 80 °C und 200 mbar getrocknet. Die Umsatzungsrate des PA12 betrug 100 %.

30

7. Erfinderisches Beispiel **E2**: H_2SO_4 , 160 °C

6.61 mg PA12 Pulver wurden in einen goldbeschichteten Autoklaven gegeben. Danach wurden 8.63 mg H_2SO_4 (35 %) zugegeben und der Autoklav versiegelt. Der Autoklav wurde in einem Ofen auf 160 °C erhitzt und die Reaktionsmischung für 4 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurde die Mischung mit einer Rate von 100 K/min auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktionsmischung wurde aus dem Reaktor entnommen und durch Zugabe von 1 g Wasser und einer stöchiometrischen Menge an KOH neutralisiert. Die Mischung wurde bei 80 °C und 200 mbar getrocknet. Die Umsatzungsrate des PA12 betrug 98 %.

40

8. Vergleichsversuch **V6** (entsprechend DE 3407415 A1): KOH, 320 °C

30.0 g PA12 Pulver wurden in einen nickelbeschichteten Autoklaven gegeben. Danach wurden 18.95 g KOH-Lösung (50 %) in Wasser zugegeben und der Autoklav versiegelt. Der Autoklav wurde auf 28 bar mit Stickstoff gedrückt und auf 320 °C erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde für 4 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurde die Mischung mit einer Rate von 100 K/min auf Raumtemperatur abgekühlt und der Druck abgelassen. Die Reaktionsmischung wurde aus dem Reaktor entnommen, in Wasser gelöst und durch Zugabe von 13 g Schwefelsäure neutralisiert. Die Mischung wurde bei 70 °C und 100 mbar getrocknet. Die Umsatzrate des PA12 betrug 94 %.

9. Vergleichsversuch **V7** (entsprechend DE 3407415 A1): KOH, 300 °C

7.42 mg PA12 Pulver wurden in einen goldbeschichteten Autoklaven gegeben. Danach wurden 4.03 mg KOH-Lösung (50 %) in Wasser zugegeben und der Autoklav versiegelt. Der Autoklav wurde in einem Ofen auf 300 °C erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde für 4 Stunden bei dieser Temperatur gehalten und dann mit einer Rate von 100 K/min auf Raumtemperatur abgekühlt. Danach wurde die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktionsmischung wurde aus dem Reaktor entnommen und durch Zugabe von 1 g Wasser und stöchiometrischer Menge an Phosphorsäure neutralisiert. Die Mischung wurde bei 70 °C und 100 mbar getrocknet. Die Umsatzrate des PA12 betrug 78 %.

10. Vergleichsversuch **V8** (entsprechend DE 3407415 A1): KOH, 280 °C

7.17 mg PA12 Pulver wurden in einen goldbeschichteten Autoklaven gegeben. Danach wurden 4.42 mg KOH-Lösung (50 %) in Wasser zugegeben und der Autoklav versiegelt. Der Autoklav wurde in einem Ofen auf 280 °C erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde für 4 Stunden bei dieser Temperatur gehalten und dann mit einer Rate von 100 K/min auf Raumtemperatur abgekühlt. Danach wurde die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktionsmischung wurde aus dem Reaktor entnommen und durch Zugabe von 1 g Wasser und stöchiometrischer Menge an Phosphorsäure neutralisiert. Die Mischung wurde bei 70 °C und 100 mbar getrocknet. Die Umsatzrate des PA12 betrug 78 %.

11. Vergleichsversuch **V9** (entsprechend DE 3407415 A1): KOH, 280 °C

6.80 mg PA12 Pulver wurden in einen goldbeschichteten Autoklaven gegeben. Danach wurden 0.95 mg KOH-Lösung (50 %) in Wasser zugegeben und der Autoklav versiegelt. Der Autoklav wurde in einem Ofen auf 320 °C erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde für 4 Stunden bei dieser Temperatur gehalten und dann mit einer Rate von 100 K/min auf Raumtemperatur abgekühlt. Danach wurde die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktionsmischung wurde aus dem Reaktor entnommen und durch Zugabe von 1 g Wasser und stöchiometrischer Menge an Phosphorsäure neutralisiert. Die Mischung wurde bei 70 °C und 100 mbar getrocknet. Die Umsatzrate des PA12 betrug 78 %.

dem Reaktor entnommen und durch Zugabe von 1 g Wasser und stöchiometrischer Menge an Phosphorsäure neutralisiert. Die Mischung wurde bei 70 °C und 100 mbar getrocknet. Die Umsatzungsrate des PA12 betrug 2 %.

5 12. Vergleichsversuch **V10**: ohne Katalysator, 320 °C

7.62 mg PA12 Pulver wurden in einen nickelbeschichteten Autoklaven gegeben. Danach wurden 3.91 mg Wasser zugegeben und der Autoklav versiegelt. Der Autoklav wurde in einem Ofen auf 320 °C erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde für 4 Stunden bei dieser Temperatur gehalten und
10 dann mit einer Rate von 100 K/min auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktionsmischung wurde aus dem Reaktor entnommen und bei 80 °C und 200 mbar getrocknet. Die Umsatzungsrate des PA12 betrug 6 %.

Die folgende Tabelle 1 fasst die Ergebnisse der Versuche und Vergleichsversuche zusammen.

15 **Tabelle 1**

Versuch	Menge PA-12 in mg	Katalysator	Menge Katalysator bezogen auf Menge PA-12 in Gew.-%	Temperatur	Ausbeute
V1	6.66	H ₃ PO ₄	86.7	320 °C	96 %
V2	5.9	H ₃ PO ₄	61.2	300 °C	85 %
V3	7.17	H ₃ PO ₄	59.0	250 °C	88 %
V4	6.95	H ₃ PO ₄	56.3	220 °C	87 %
V5	7.27	H ₃ PO ₄	63.5	200 °C	100 %
E1	6.5	H ₂ SO ₄	46.4	180 °C	100 %
E2	6.61	H ₂ SO ₄	45.7	160 °C	98 %
V6	30000.0	KOH	31.6	320 °C	94 %
V7	7.42	KOH	27.1	300 °C	78 %
V8	7.17	KOH	30.8	280 °C	78 %
V9	6.8	KOH	6.99	320 °C	2 %
V10	7.62	-	-	320 °C	6 %

Aus den Ergebnissen ist ersichtlich, dass die Zugabe von H₂SO₄ bei besonders niedrigen
20 Temperaturen, d.h. schon bei 190 °C und 160 °C, eine fast quantitative Umsetzung erbringt.

13. Temperaturabhängigkeit der Hydrolyse von PA12 mit Schwefelsäure

Um die Temperaturabhängigkeit der Hydrolyse von PA12 mit Schwefelsäure zu untersuchen,
25 wurde die folgende Versuchsreihe durchgeführt:

- PA12 Pulver und H₂SO₄ (35 %) wurden in einem goldbeschichteten Autoklaven in der jeweils in der folgenden Tabelle 2 angegebenen Menge zugegeben. Danach wurde der Autoklav versiegelt. Der Autoklav wurde in einem Ofen auf die in der folgenden Tabelle 2 angegebene jeweilige Temperatur
- 5 T erhitzt (Heizrate 5 K/min) und die Reaktionsmischung für 4 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurde die Mischung mit einer Rate von 5 K/min auf Raumtemperatur abgekühlt. Danach wurde der Restgehalt an PA12 bestimmt.

Tabelle 2

Versuch	Menge PA-12 in mg	Zugegebene Menge an 35 % H ₂ SO ₄ in mg	Temperatur T	Restgehalt an PA12
V11	5.33	5.08	80 °C	90.5 %
E3	5.47	5.33	125 °C	7.3 %
E4	5.7	4.99	158 °C	6.3 %
E5	6.22	5.32	190 °C	5.3 %
V12	6.3	5.1	230 °C	10.5 %
V13	6.74	12.68	80 °C	7.2 %
E6	5.60	12.07	125 °C	< 0.1 %
E7	5.03	13.04	158 °C	1.3 %
E8	6.78	12.07	190 °C	0.7 %
V14	5.74	13.23	230 °C	3.2 %

10

Anhand der in Tabelle 2 gezeigten Versuchsergebnisse ist ersichtlich, dass die Hydrolyse von PA12 mit Schwefelsäure im Temperaturbereich von 125 °C bis 190 °C (**E3** bis **E5**; **E6** bis **E8**) überraschend effizient läuft.

- Im Vergleich dazu ist die Hydrolyse bei einer Temperatur von 80 °C (Vergleichsversuche **V11**, **V13**)
- 15 die im Stand der Technik erfolgt (US 4,170,588 A), nicht ergiebig. Die Vergleichsversuche **V12** und **V14** belegen außerdem, dass bei einer Temperatur von 230 °C der Restgehalt an PA12 wieder ansteigt, die Effizienz der Umsetzung somit wieder abnimmt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Hydrolyse von Polylaurinlactam, wobei Polylaurinlactam mit Schwefelsäure bei einer Temperatur von 125 °C bis 190 °C in ω -Aminolaurinsäure gespalten wird.
5
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Polylaurinlactam eine Molmasse von 1000 bis 10^6 g/mol aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei Polylaurinlactam eingesetzt wird, was einen Gehalt an Laurinlactam von < 4.9 Gew.-% aufweist.
10
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei Polylaurinlactam eingesetzt wird, was einen Gehalt an ω -Aminolaurinsäure von < 4.9 Gew.-% aufweist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der Druck bei 1 bar bis 100 bar liegt.
15
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei so viel Schwefelsäure eingesetzt wird, dass das Verhältnis der Gewichte von eingesetzter Schwefelsäure zu eingesetztem Polylaurinlactam im Bereich 1 : 0.1 bis 1 : 1 liegt.
20
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei, nachdem sich 1 - 99 Gew.-% des eingesetzten Polylaurinlactam umgesetzt haben, Alkalihydroxid zugegeben wird, um die Schwefelsäure zu neutralisieren, und dann weiteres Alkalihydroxid zugegeben, mit dem das übrige Polylaurinlactam umgesetzt wird.
25
8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei so viel Alkalihydroxid im Folgeschritt eingesetzt wird, dass nach der Neutralisierung der Schwefelsäure so viel Alkalihydroxid übrig bleibt, dass das Verhältnis der Gewichte von nicht umgesetzten Polylaurinlactam zu übrigem Alkalihydroxid im Bereich 1 : 0.1 bis 1 : 1 liegt.
30
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, wobei die Temperatur im Folgeschritt im Bereich 160 °C bis 280 °C liegt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, wobei der Druck im Folgeschritt im Bereich 1 bis 100 bar liegt.
35