

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 78100353.8

51 Int. Cl.²: C 08 G 69/26

22 Anmeldetag: 11.07.78

30 Priorität: 21.07.77 DE 2732928

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.02.79 Bulletin 79/3

84 Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB

71 Anmelder: Bayer Aktiengesellschaft
Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen Bayerwerk
D-5090 Leverkusen 1. (DE)

72 Erfinder: Meyer, Rolf-Volker, Dr.
Bodelschwinghstrasse 12
D-4150 Krefeld. (DE)

72 Erfinder: Dhein, Rolf, Dr.
Deswatinesstrasse 30
D-4150 Krefeld. (DE)

72 Erfinder: Fahnler, Friedrich
Wimmersweg 60
D-4150 Krefeld. (DE)

54 Transparente Polyamide und deren Verwendung zur Herstellung von Formkörpern.

57 Polyamide hergestellt durch Polykondensation von Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan und ggf. weiteren Diaminen und Azelainsäure und Isophthalsäure und/oder Adipinsäure.

0000492

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk
Str/VS

Transparente Polyamide

BEZEICHNUNG GEÄNDERT
siehe Titelseite

Vorliegende Erfindung betrifft transparente, thermoplastisch verformbare Copolyamide mit hoher Wärmeformbeständigkeit.

5 . Insbesondere bezieht sich die Erfindung auf Polyamide, die durch Polykondensation von Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan und gegebenenfalls geringeren Mengen aliphatischer und/oder weiterer cycloaliphatischer Diamine als Diaminkomponente mit Azelainsäure sowie Isophthalsäure oder Adipinsäure als Dicarbonsäurekomponente unter Verwendung üblicher
10 Verfahrensweisen hergestellt werden.

15 Für viele Einsatzgebiete ist die von den üblichen Polyamiden wie 6-Polyamid oder 6,6-Polyamid bekannte günstige Eigenschaftskombination gegenüber anderen thermoplastisch verarbeitbaren Materialien von großem Vorteil. Wegen der Teilkristallinität dieser Polyamid-Typen, die einen großen Teil der besonders guten Eigenschaften verursacht, sind jedoch Formteile aus diesen Polyamiden immer opak und daher in allen Fällen, in denen transparente Formteile gefordert werden, nicht verwendbar.

Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, Polyamide herzustellen, die neben ihrem amorphen Charakter und der hiermit verbundenen Transparenz auch noch die günstigen Eigenschaften von Polyamid-6 oder -6,6 aufweisen.

5 Einer dieser Versuche ist der Einsatz von Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan bei der Herstellung von Polyamiden. So sind transparente Polyamide aus dem genannten Amin und aromatische Dicarbonsäuren wie Isophthalsäure (US-P 2 696 482) oder Terephthalsäure (US-P 2 516 585) bekannt. Diese Produkte
10 sind jedoch wegen ihrer hohen Schmelzviskosität thermoplastisch nur schwierig verarbeitbar.

Es wurde auch versucht, transparente Polyamide aus Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan und weiteren polyamidbildenden Komponenten wie Adipinsäure, Hexamethyldiamin und ϵ -
15 Caprolactam herzustellen. Diese Polyamide sind jedoch äußerst unbeständig gegen Lösungsmittel und bilden unter Eintrübung Sphärolithe.

Die in der DOS 1 595 354 beschriebenen Polyamide auf Basis von Bis-(4-aminocyclohexyl)-propan und Adipinsäure
20 neigen zwar weniger zur Kristallisation, die thermoplastische Verarbeitung dieser Polyamide ist jedoch infolge ihrer hohen Erweichungspunkte erheblich erschwert.

Niedriger schmelzende Polyamide aus Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan und aliphatischen Dicarbonsäuren wie Adipinsäure (US-P 2 585 163) sind entweder nicht transparent
25 oder neigen zur Nachkristallisation und damit zur Eintrübung.

In der DOS 1 933 395 werden transparente Polyamide beschrieben, die Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan und Hexamethylen-
 5 diamin als Diaminkomponenten und Isophthalsäure und Terephthalsäure als Dicarbonsäuren in eng definierten Mischungsverhältnissen enthalten müssen.

Ein besonderer Nachteil dieser Polyamide ist, daß der Anteil des Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan, das einen stark
 10 verbessernden Einfluß auf die Wärmeformbeständigkeit des Polyamids hat, nur maximal 50 Mol-%, d.h. maximal ca. 65 Gew.-% betragen darf. Produkte mit höherem Gehalt an Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan haben eine zu hohe Schmelzviskosität, so daß sie nach den in der Praxis üblichen Spritzgußverfahren nicht mehr verformt werden können.

15 Der zwingend vorgeschriebene hohe Anteil an Hexamethylen-diamin hat zur Folge, daß die Produkte eine unbefriedigende Wärmeformbeständigkeit zeigen.

In der DOS 2 125 906 sind Copolyamide aus Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan und 3-Äthyl-1,10-decandicarbonsäure
 20 beschrieben. Die transparenten Produkte sind zwar gut verarbeitbar, haben jedoch infolge der langen und verzweigten C-Kette der Dicarbonsäure mit nur 130°C eine unbefriedigende Wärmeformbeständigkeit. Darüber hinaus ist die unbedingt erforderliche 3-Äthyl-1,10-decandicarbonsäure nur
 25 schwer zugänglich.

Schließlich sind aus der DOS 2 642 244 transparente Polyamide aus Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan, Isophthalsäure und z. B. Salzen aus aliphatischen Dicarbonsäuren



und aliphatischen Diaminen, bei denen je Amidgruppe die durchschnittliche Zahl der Methylengruppen mindestens 9 betragen muß, bekannt. Diese Polyamide zeigen aber offenbar wegen der langkettigen Anteile eine unzureichende Beständigkeit der Transparenz im kochenden Wasser und eine nicht ausreichende Wärmeformbeständigkeit.

Die bisher vorgeschlagenen transparenten Polyamide zeigen daher Nachteile bezüglich chemischer Beständigkeit, Erweichungstemperatur und Schmelzformbarkeit.

10 Überraschend wurde nun gefunden, daß Copolyamide aus Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan und gegebenenfalls kleineren Mengen eines aliphatischen oder eines weiteren cycloaliphatischen Diamins sowie einem Gemisch aus Azelainsäure und Isophthalsäure bzw. aus Azelainsäure und Adipinsäure
15 die genannten Nachteile nicht aufweisen, wenn der Isophthalsäure- bzw. Adipinsäure-Anteil in definierten Grenzen gewählt wird.

Die Produkte lassen sich trotz des sehr hohen Anteils an Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan überraschenderweise
20 ohne Schwierigkeiten zu thermoplastischen Formkörpern mit hoher Wärmeformbeständigkeit, gutem Zähigkeitsniveau und guter Beständigkeit gegen Lösungsmittel verarbeiten.

Gegenstand der Erfindung sind somit transparente, thermoplastisch verformbare Copolyamide mit einer relativen
25 Viskosität von mindestens 2,2 (gemessen in 1 %iger Lösung des Polyamids in m - Kresol

bei 25°C), erhalten durch Polykondensation von

1. 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 100 Mol-%, Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan;
2. 0 bis 30 Mol-%, vorzugsweise 0 bis 20 Mol-%, Hexamethylen-
5 diamin und/oder eines von Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan unterschiedlichen cycloaliphatischen Diamins mit C₈-C₁₅, wobei das molare Verhältnis aller cycloaliphatischen Diamine aus 1. und 2. zu Hexamethyldiamin mindestens 4:1, vorzugsweise mindestens 5:1, betragen soll, und die
10 Summe aus 1) und 2) immer 100 Mol.-% ergeben muß, und
3. äquivalenten Mengen eines Dicarbonsäuregemisches, bestehend aus:
 - a) 50 bis 90 Mol-%, vorzugsweise 70 bis 85 Mol.-%, Azelainsäure und 10 bis 50 Mol.-%, vorzugsweise 30 bis 15 Mol.-%
15 Isophthalsäure oder
 - b) 60 bis 90 Mol-%, vorzugsweise 70 bis 85 Mol-%, Azelainsäure und 10 bis 40 Mol.-%, vorzugsweise 15 bis 30 Mol.-%,
20 Adipinsäure, wobei die Komponenten a) bzw. die Komponenten b) jeweils 100 Mol.-% ergeben.

Besonders bevorzugt sind Copolyamide, die durch Polykondensation von 85 bis 70 Mol-% Azelainsäure und 15 bis 30 Mol-% Isophthalsäure oder Adipinsäure und einer äquivalenten Menge Bis-(4-amino-cyclohexyl)-methan als alleinige Diamin-
25 komponente erhalten werden.

Das Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan ist ein Stereo-Isomerengemisch, bestehend überwiegend aus trans, trans-, cis-trans- und zu einem geringen Anteil an cis, cis-Isomeren. Für die Kondensation wird das bei der Hydrierung anfallende Stereo-Iso-

merengemisch von Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan mit einem Schmelzpunkt oberhalb 30° C eingesetzt.

St.

5 Die Herstellung der Copolyamide erfolgt nach den für die Herstellung von Polyamiden aus Diaminen und Dicarbonsäuren üblichen Verfahren. Man kann das Gemisch der Ausgangskomponenten auf Temperaturen zwischen 190 und 230°C erhitzen und in diesem Temperaturbereich vorkondensieren. Nach Beendigung dieser Vorkondensation wird bei Temperaturen zwischen 240 und 300°C zu Ende polykondensiert.

10 Gegen Ende der Polymerisation kann unter Vakuum kondensiert werden, dies ist jedoch keinesfalls erforderlich.

15 Die Vorkondensation kann mit oder ohne Zusatz von Wasser erfolgen; sie kann bei Atmosphärendruck oder in geschlossenen Autoklaven unter dem Dampfdruck des Wassers durchgeführt werden.

20 Vorzugsweise wird in Gegenwart von 10 bis 20 Gew.-% Wasser bei geschlossenem Autoklaven vorkondensiert. Die Polykondensation ausgehend von den Salzen der Monomeren durchzuführen, ist, besonders wenn die Vorkondensation in Gegenwart von Wasser stattfindet, nicht erforderlich.

Der während der Polykondensation auftretende Verlust an Diamin wird vorzugsweise durch Einsatz eines entsprechenden Überschusses an Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan kompensiert.

Das Molekulargewicht der Polyamide kann in bekannter Weise durch Monocarbonsäuren oder Amine geregelt werden.

Die relative Viskosität der erfindungsgemäßen Copolyamide sollte mindestens 2,2 liegen, vorzugsweise zwischen 2,4 und 3,5, gemessen an einer 1 %igen Lösung des Polyamids in m-Kresol bei 25°C in einem Ubbelohde-Viskosimeter.

Polyamiden gemäß der Erfindung können auch verschiedene Zusätze, die für übliche Polyamide angewendet werden, zugegeben werden, z.B. Flammenschutzmittel, Hitze- und UV-Stabilisatoren, Antioxydantien und Pigmente, wobei die Zugabe während irgendeiner gewünschten Stufe vor oder nach der Polymerisation in Übereinstimmung mit bekannten Ansätzen erfolgt.

Die Polyamide gemäß der Erfindung besitzen eine ausgezeichnete Transparenz, chemische Beständigkeit, Hitze-stabilität und Schmelzformbarkeit und sind als Formmasse für die Herstellung von verschiedenen geformten und preßgeformten Gegenständen, z.B. Folien, Filmen, Platten, Rohren, Stangen und Behältern verschiedener Art wertvoll.

Beispiel 1

Man füllt 3,76 kg (20 Mol) Azelainsäure, 0,83 kg (5 Mol) Isophthalsäure und 5,25 kg (25 Mol) Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan zusammen mit 2 l Wasser in den Autoklaven. Zur Molgewichtsstabilisierung werden 40 g Benzoesäure und zum Ausgleich während der Polykondensation auftretender Diaminverluste 50 g Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan hinzugefügt.

Man heizt unter N₂-Atmosphäre auf ca. 200°C auf, wobei bei 100°C das Rührwerk eingeschaltet wird und hält das Reaktionsgemisch 4 h unter Eigendruck. Dann wird langsam entspannt, auf 270°C erhitzt und noch 7 h bei 270°C polykondensiert.

Das entstandene fast farblose Polyamid (η_{rel} 2,7) wird durch ein Wasserbad abgesponnen, granuliert und getrocknet.

An Normkleinstäben wird gemäß DIN 53 460 eine Wärmeformbeständigkeit nach Vicat (Methode B) von 176°C, nach DIN 53 453 eine Kerbschlagzähigkeit von 5,9 kJ/m², eine Biegefestigkeit von 110 MPa (DIN 53 452) gemessen. Die Prüfung auf Schlagzähigkeit (DIN 53 453) ergab bei 10 Proben keinen Bruch.

Beispiele 2 - 6

Die Versuche wurden entsprechend der in Beispiel 1 beschriebenen Verfahrensweise und in gleicher Größenordnung durchgeführt.

Die Zusammensetzung der Ausgangsmonomeren sowie einige Eigenschaften der erhaltenen Polyamide sind in Tab. 1 zusammengefaßt, wobei die Mengen der Ausgangsstoffe in Mol-% angegeben sind.

5 Vergleichsversuch A

Wie in Beispiel 1 beschrieben, wurde ein transparentes Copolyamid aus 1,69 kg (9 Mol) Azelainsäure, 1,49 kg (9 Mol) Isophthalsäure und 3,82 kg (18 Mol + 40 g Überschuß) Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan hergestellt.

- 10 Das erhaltene Produkt hatte eine rel. Visk. von 2,3 und eine Wärmeformbeständigkeit von 193°C. Die Verarbeitung über Spritzgußmaschinen erwies sich jedoch als so schwierig, daß das Produkt für die Praxis ungeeignet ist. Die Eigenschaften sind in der Tab. 2 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Bsp. Nr.	Zusammensetzung der Ausgangsmonomeren (Mol-%)			Eigenschaften der Polyamide				
	Azelain-säure	Isophthal-säure	Adipin-säure	Diamin x)	ρ_{rel}	Vicat $^{\circ}C$	Schlag-zähigkeit	Kerbschlag-zähigkeit (kJ/m ²)
1	80	20	-	100	2,8	176	n.g.	6,2
2	70	30	-	100	2,6	159	n.g.	4,2
3	70	15	15	100	3,0	150	n.g.	4,5
4	90	-	10	100	3,3	164	95 kJ/m ²	5,0
5	80	-	20	100	3,0	159	n.g.	4,4
6	70	-	30	100	3,4	153	n.g.	4,5

x) Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan

n. g. = nicht gebrochen

Tabelle 2

Vergleichs- versuch	Zusammensetzung der Ausgangsmo- meren (Mol-%)				Diamin x)	η_{rel}	Bemerkungen zum Produkt
	Azelain- säure	Isophthal- säure	Adipin- säure	xx)			
A	50	50	-	100	100	2,3	nicht zu verarbeiten; Vicat= 193°C
B	30	70	-	100	100	2,0	spröde, zu hohe SV
C	30	35	35	100	100	2,6	wenig transparent, zu hohe SV
D	50	-	50	100	100	n.b	}hochschmtdzende, niedrigvisk. Anteile zu hohe SV
E	-	20	80	100	100	n.b	
F	100	-	-	100	100	2,7	nicht transparent, hohe SV
G	60	-	40	80	20	3,5	Vicat = 113°C
H	60	-	40	70	30	3,3	Vicat = 105°C
I	100	-	-	80	20	2,2	Vicat = 120°C, nicht transparent

x) Bis-4-(aminocyclohexyl)-methan

xx) Hexamethyldiamin

SV Schmelzviskosität

n. b. = nicht bestimmt

Beispiel 7

Wie in Beispiel 1 beschrieben, wird aus 3,76 kg (20 Mol) Azelainsäure, 0,73 kg (5 Mol) Adipinsäure, 4,72 kg (22,5 Mol) Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan und 0,29 kg (2,5 Mol) Hexamethylendiamin ein Polyamid hergestellt.

Das schwach gelbstichige Polyamid hatte ein rel. Viskosität von 3,0, eine Wärmeformbeständigkeit von 145°C, eine Schlagzähigkeit von 82,4 kJ/m² (8 Proben nicht gebrochen) und eine Kerbschlagzähigkeit von 4,8 kJ/m².

10 Vergleichsversuche B - I

Diese Versuche wurden im 100 g-Maßstab durchgeführt.

Die Ausgangsmonomeren wurden in definierten Verhältnissen (Molverhältnisse siehe Tabelle 2) eingewogen, das

Reaktionsgemisch unter Stickstoffatmosphäre und Rühren langsam auf 200°C erhitzt. Im weiteren Verlauf wurde auf 270°C erhitzt und noch 6 Stunden bei 270°C polykondensiert.

Wie aus den in Tabelle 2 angegebenen Bemerkungen zu den Versuchsergebnissen hervorgeht, konnte wegen zu hoher Festpunkte von niedermolekularen Anteilen in einigen Fällen die Polykondensation nicht zu Ende durchgeführt werden.

Patentansprüche:

1. Transparente Polyamide, erhalten durch Polykondensation von

1. 70 bis 100 Mol-% Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan;
 2. 0 bis 30 Mol-% Hexamethyldiamin und/oder eines von Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan unterschiedlichen cycloaliphatischen Diamins mit $C_8 - C_{15}$, wobei das molare Verhältnis aller cycloaliphatischen Diamine aus 1. oder 2. zu Hexamethyldiamin mindestens 4 : 1 betragen soll und die Summe aus 1) und 2) immer 100 Mol-% ergeben muß, und
 3. äquivalenten Mengen eines Dicarbonsäuregemisches, bestehend aus:
 - a) 50 bis 90 Mol-% Azelainsäure und 10 bis 50 Mol-% Isophthalsäure oder
 - b) 60 bis 90 Mol-% Azelainsäure und 10 bis 40 Mol-% Adipinsäure, wobei die Komponenten a) bzw. die Komponenten b) jeweils 100 Mol-% ergeben.
2. Polyamide gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch Polykondensation von 80 bis 100 Mol-% der Komponente 1) und 0 bis 20 Mol-% der Komponente 2) und 3. äquivalenten Mengen eines Dicarbonsäuregemisches, bestehend aus 70 - 85 Mol-% Azelainsäure und 30 bis 15 Mol-% Isophthalsäure oder Adipinsäure.

3. Polyamide gemäß den Ansprüchen 1 - 2, dadurch gekennzeichnet, daß Bis-(4-amino-cyclohexyl)-methan als alleinige Diaminkomponente enthalten ist.

4. Polyamide gemäß den Ansprüchen 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan ein Stereoisomerengemisch mit einem Schmelzpunkt oberhalb 30° C verwendet wird.

5. Formkörper aus Polyamiden gemäß den Ansprüchen 1 - 4.

0000492



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 78 10 0353

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. ²)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	<p><u>US - A - 3 840 501</u> (R.S.SHUE et al.)</p> <p>* Spalte 1, Zeilen 38-60; Ansprüche *</p> <p>--</p>	1-5	C 08 G 69/26
X	<p><u>DE - A - 2 217 016</u> (PHILLIPS)</p> <p>* Seite 2, Zeilen 7-28; Seite 4, Zeile 18 bis Seite 5, Zeile 2; Patentansprüche *</p> <p>--</p>	1-5	
X	<p><u>US - A - 4 028 476</u> (R.F.KLEIN-SCHMIDT et al.)</p> <p>* Spalte 1, Zeile 45 bis Spalte 2, Zeile 46; Spalte 3, Zeile 59 bis Spalte 4, Zeile 4 *</p> <p>--</p>	1-5	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ²)
	<p><u>US - A - 3 842 045</u> (R.W.CAMPBELL)</p> <p>* "Abstract"; Patentansprüche *</p> <p>--</p>	1-5	C 08 G 69/26
	<p><u>FR - A - 2 012 193</u> (TOYO RAYON)</p> <p>* Seite 1, Zeilen 1-31; Anspruch 1 *</p> <p>--</p>	1-5	
	<p><u>GB - A - 760 025</u> (ICI)</p> <p>* Spalte 1, Zeilen 11-35; Patentansprüche *</p> <p>----</p>	1-5	KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.</p>			<p>X: von besonderer Bedeutung</p> <p>A: technologischer Hintergrund</p> <p>O: nichtschriftliche Offenbarung</p> <p>P: Zwischenliteratur</p> <p>T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E: kollidierende Anmeldung</p> <p>D: in der Anmeldung angeführtes Dokument</p> <p>L: aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>&: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	