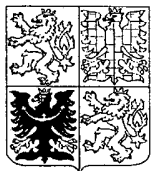


PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **27.06.2000**
(32) Datum podání prioritní přihlášky: **29.06.1999 09.02.2000**
(31) Číslo prioritní přihlášky: **1999/19929885 2000/10005639**
(33) Země priority: **DE DE**
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **11.04.2001**
(Věstník č. 4/2001)

(21) Číslo dokumentu:

2000 -2412

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 08 G 69/36

(71) Přihlašovatel:
DEGUSSA-HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT,
Frankfurt am Main, DE;

(72) Původce:
Oenbrink Georg Dr., Dülmen, DE;
Häger Harald Dr., Marl, DE;
Richter Ralf Dr., Recklinghausen, DE;

(74) Zástupce:
Čermák Karel Dr., Národní třída 32, Praha 1, 11000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Kopolymery roubované polyamidem

(57) Anotace:

Roubovaný kopolymer, který obsahuje jednotky následujících monomerů: a) 0,5 až 25 % hmotn. polyaminu, vztaženo na roubovaný kopolymer, s alespoň 11 atomy dusíku a střední molekulovou hmotností M_n alespoň 500 g/mol; b) ekvimolární kombinace diaminu a dikarboxylové kyseliny jako monomerů vytvářejících polyamid, je vhodný mezi jiným jako směs komponent nebo jako tavné lepidlo.

CZ 2000 - 2412 A3

01-1156-00-Če

Kopolymery roubované polyamidem

Oblast techniky

Vynález se týká kopolymerů roubovaných polyamidem, které se skládají z polyaminové části a naroubovaných polyamidových řetězců.

Dosavadní stav techniky

Roubované kopolymery na bázi polyaminu a polyamidu jsou známy. Mohou se vyrábět například kationtovou polymerací kaprolaktamu v přítomnosti polyethyleniminhydrochloridových dendrimerů jako základních molekul (J. M. Warakomski, Chem. Mater. 1992, 4, 1000 - 1004). Takové dendrimery PA 6 mají ve srovnání s lineárním PA 6 zřetelně sníženou viskozitu taveniny a roztoku, ale také nezměněnou pevnost v tahu, tuhost, teplotu tání, skupenské teplo tavení a bariérový účinek proti kyslíku.

Roubované kopolymery na bázi polyvinylaminu a polyamidu jsou známy z US-PS 2 615 863. V US-PS 3 442 975 se popisují roubované kopolymery, které se vyrábějí polymerací laktamů v přítomnosti vysokomolekulárního polyethyleniminu.

DE-OS 19 15 772 popisuje směsi polyimin/polyamidového roubovaného kopolymeru a polyolefinu a/nebo polyesteru, které se zpracovávají na snadno barvitelná vlákna.

Konečně v DE-OS 196 54 179 se popisují polyamidy v

H-formě, které se vyrábějí z laktamů, popřípadě z aminokyselin, alespoň trifunkčního aminu, difunkčních karboxylových kyselin a monofunkční karboxylové kyseliny, přičemž poslední dvě jsou navzájem a vzhledem k funkčním skupinám alespoň trifunkčního aminu ve stanoveném poměru. Produkty vykazují zlepšenou stabilitu taveniny.

Takové kopolymery roubované polyamidem jsou například jako složky směsi vhodné k tomu, aby se formovací mase umožnilo lepší chování při zpracování nebo lepší snášenlivost s jinými polymery. Dosud známé roubované kopolymery obsahující v první řadě naroubované řetězce PA6 nevykazují však vůči polyamidům, které pocházejí z kombinace diaminu a dikarboxylové kyseliny, vždy optimální snášenlivost, když se tyto polyamidy používají jako základ formovací masy.

Analogické kopolymery roubované polyamidem, které obsahují roubované řetězce, které se odvozují od kombinace diaminu a dikarboxylové kyseliny, nejsou dosud známy. Důvod spočívá možná v tom, že při pokusu o jejich výrobu z diaminu, dikarboxylové kyseliny a polyaminu se získá síťovaný produkt.

Vznikl proto úkol poskytnout takové kopolymery roubované polyamidem. Tento úkol se řešil pomocí níže popsaného způsobu.

Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu je tedy roubovaný kopolymer, který obsahuje jednotky následujících monomerů:

a) vztaženo na roubovaný polymer

0,5 až 25 % hmotn., přednostně 1 až 20 % hmotn. a obzvláště přednostně 1,5 až 16 % hmotn. polyaminu s alespoň 11 atomy dusíku a střední molekulovou hmotností M_n alespoň 500 g/mol a přednostně alespoň 800 g/mol;

- b) ekvimolární kombinace diaminu a dikarboxylové kyseliny jako monomerů vytvářejících polyamid;
- c) popřípadě laktamu a/nebo ω -aminokyseliny jako dalších monomerů vytvářejících polyamid, přičemž tyto mohou poskytovat maximálně 95 % hmotn., přednostně maximálně 90 % hmotn., obzvláště přednostně 70 % hmotn. a úplně obzvláště přednostně maximálně 50 % hmotn. naroubovaných řetězců polyamidu.

Jako polyamin se mohou použít například následující třídy látek:

- polyvinylaminy (Römpf Chemie Lexikon, 9. vydání, svazek 6, strana 4921, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1992),
- polyaminy, které se vyrábějí z alternujících polyketonů (DE-OS 196 54 058),
- dendrimery, jako například
 $((H_2N-(CH_2)_3)_2N-(CH_2)_3)_2-N(CH_2)_2-N((CH_2)_2-N((CH_2)_3-NH_2)_2)_2$
 (DE-A-1-196 54 179 nebo
 3,15-bis(2-aminoethyl)-6,12-bis[2-[bis(2-aminoethyl)-amino]ethyl]-9-[2-[bis[2-bis(2-aminoethyl)amino]-

ethyl]amino]ethyl]-3,6,9,12,15-pentaazaheptadekan-
-1,17-diamin (J. M. Warakomski, Chem. Mater. 1992, 4,
1000 - 1004);

- lineární polyethyleniminy, které se mohou vyrábět polymerací 4,5-dihydro-1,3-oxazolů a následnou hydrolyzou (Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, svazek E20, strany 1482 - 1487, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1987);
- rozvětvené polyethyleniminy, které je možno získat polymerací aziridinů (Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, svazek E20, strany 1482 - 1487, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1987) a které mají zpravidla následující rozdělení aminoskupin:
 - 25 až 46 % primárních aminoskupin,
 - 30 až 45 % sekundárních aminoskupin,
 - 16 až 40 % terciárních aminoskupin.

Polyamin má v přednostním případě střední molekulovou hmotnost M_n maximálně 20 000 g/mol, obzvláště přednostně maximálně 10 000 g/mol a zejména přednostně maximálně 5 000 g/mol.

Kombinacemi diaminu a dikarboxylové kyseliny jsou například hexamethylendiamin/adipová kyselina, hexamethylendiamin/dodekandiová kyselina, oktamethylendiamin/sebaková kyselina, dekamethylendiamin/sebaková kyselina, dekamethylendiamin/dodekandiová kyselina, dodekamethylendiamin/dodekandiová kyselina, dodekamethylendiamin/2,6-naftalendikarboxylová kyselina. Kromě toho se mohou ale také používat všechny jiné kombinace, jako například dekamethylendiamin/dodekandiová kyselina/tereftalová kyselina, hexamethy-

lendiamin/adipová kyselina/tereftalová kyselina, hexamethylendiamin/adipová kyselina/kaprolaktam, dekamethylendiamin/dodekandiová kyselina/ ω -aminoundekanová kyselina, dekamethylendiamin/dodekandiová kyselina/lauroolaktam, dekamethylendiamin/tereftalová kyselina/lauroolaktam nebo dodekamethylendiamin/2,6-nafalendikarboxylová kyselina/lauroolaktam.

Laktamy, popřípadě ω -aminoaminokyseliny, které se používají jako monomery vytvářející polyamidy, obsahují 4 až 19 a zejména 6 až 12 atomů uhlíku. Obzvláště přednostně se používá ϵ -kaprolaktam, ϵ -aminokapronová kyselina, kapryllaktam, ω -aminokaprylová kyselina, lauroolaktam, ω -aminododekanová kyselina a/nebo ω -aminoundekanová kyselina.

V přednostní formě provedení se roubovaný kopolymer vyrábí doplňkově použitím oligokarboxylové kyseliny, která je zvolena z 0,015 až přibližně 3 % mol. dikarboxylové kyseliny a 0,01 až přibližně 1,2 % mol. trikarboxylové kyseliny, vždy vztaženo na součet ostatních monomerů vytvářejících polyamidy. Při tomto zřeteli se při ekvimolární kombinaci diaminu a dikarboxylové kyseliny každý z těchto monomerů posuzuje jednotlivě. Tímto způsobem mají monomery vytvářející polyamidy dohromady mírný nadbytek karboxylových skupin. Uvedená horní mez pro dikarboxylovou kyselinu, popřípadě trikarboxylovou kyselinu, má zajistit pouze to, aby nevznikl síťovaný, nýbrž termoplastický roubovaný kopolymer. Podle nynějších vědomostí jsou tyto horní meze dobrou kontrolní veličinou. V jednotlivých případech, především při použití relativně velkých množství polyaminu, se mohou ale přidat ještě větší množství oligokarboxylové kyseliny. Takové roubované kopolymery ještě patří do rámce vynálezu. Jestliže se použije dikarboxylová kyselina, přidá se přednostně 0,03 až 2,2 % mol., obzvláště přednostně 0,05 až

1,5 % mol., zcela obzvláště přednostně 0,1 až 1 % mol. a zejména 0,15 až 0,65 % mol.; jestliže se použije trikarboxylová kyselina, použije se především 0,02 až 0,9 % mol., obzvláště přednostně 0,025 % mol. až 0,6 % mol., zcela obzvláště přednostně 0,05 až 0,4 % mol. a zejména 0,03 až 0,25 % mol. Současným použitím oligokarboxylové kyseliny se zřetelně zlepšuje odolnost vůči rozpouštědlům a palivům, zejména stálost vůči hydrolýze a alkoholýze a odolnost vůči trhlinám způsobeným napětím, ale také chování při bobtnání a s tím spojená stálost rozměrů a také závěrný účinek proti difuzi.

Jako oligokarboxylová kyselina se může použít každá libovolná dikarboxylová nebo trikarboxylová kyselina se 6 až 24 atomy uhlíku, například adipová kyselina, korková kyselina, azelaová kyselina, sebaková kyselina, dodekandiová kyselina, isofalová kyselina, 2,6-naftalendikarboxylová kyselina, 1,4-cyklohexandikarboxylová kyselina, trimesinová kyselina a/nebo trimellitová kyselina.

Doplňkově se mohou jako modifikátory použít, pokud je to potřebné, alifatické, alicyklické, aromatické, aralkylové a/nebo alkylarylsubstituované monokarboxylové kyseliny s 3 až 50 atomy uhlíku, jako například laurová kyselina, nenasycené mastné kyseliny, akrylová kyselina nebo benzoová kyselina. Pomocí těchto modifikátorů se může snížit koncentrace aminoskupin, aniž by se změnil tvar molekul. Doplnkově se mohou tímto způsobem zavést funkční skupiny, jako například dvojně, popřípadě trojně vazby atd. Je ale žádoucí, aby roubovaný kopolymer měl hojný podíl aminoskupin. Koncentrace aminoskupin v roubovaném kopolymeru je především v rozsahu 100 až 2 500 mmol/kg, obzvláště přednostně v rozsahu 150 až 1 500 mmol/kg a zcela obzvláště přednostně v rozsahu 250 až

1 300 mmol/kg. Pod pojmem aminoskupiny se zde a v dalším textu rozumějí nejenom koncové aminoskupiny, nýbrž také popřípadě se vyskytující sekundární nebo terciární funkční aminoskupiny polyaminu.

Roubované kopolymery podle vynálezu se mohou vyrábět různými způsoby.

Přednostní způsob spočívá v tom, že ve dvoustupňovém procesu se nejdříve provádí prepolymerace diaminu a dikarboxylové kyseliny a rovněž eventuálních kokomponent laktamu nebo ω -aminokyseliny; ve druhém kroku se přidá polyamin, zatímco se popřípadě společně použitá oligokarboxylová kyselina dávkuje před, během nebo po prepolymeraci. Potom směs při teplotě mezi 200 a 290 °C relaxuje a polykondenzuje v proudu dusíku nebo ve vakuu.

Další přednostní způsob spočívá v hydrolytickém rozkladu polyamidu na prepolymer a v současné nebo následné reakci s polyaminem. Používají se především polyamidy, u kterých je rozdíl koncových skupin přibližně rovný nule nebo ve kterých je popřípadě společně použitá oligokarboxylová kyselina už polykondenzována. Oligokarboxylová kyselina se může ale také přidávat na začátku nebo během reakce rozkladu.

Tímto způsobem lze vyrábět ultravysoce rozvětvené polyamidy s číslem kyselosti menším než 40 mmol/kg, přednostně menším než 20 mmol/kg a obzvláště přednostně menším než 10 mmol/kg. Už po jednostupňové až pětistupňové reakční době při teplotách 200 °C až 290 °C se dosahuje téměř dokonalé proměny.

Pokud je to žádoucí, může se v dalším kroku způsobu připojit vícestupňová vakuová fáze. Tato trvá alespoň 4 hodiny, přednostně alespoň šest hodin a obzvláště přednostně alespoň osm hodin při 200 až 290 °C. Po indukční periodě v trvání několika hodin se potom sleduje zvýšení viskozity taveniny, což by se mohlo vysvětlovat tím, že vzájemná reakce koncových aminoskupin se uskutečňuje za odštěpování amoniaku a spojení řetězce. Tím se molekulová hmotnost dále zvyšuje, což je výhodné zejména pro vytlačovací formovací masy.

V případě, že reakce se nemá vést v tavenině do konce, může se ultravysoce rozvětvený polyamid podle dosavadního stavu techniky dodatečně kondenzovat také v pevné fázi.

Roubované kopolymery podle vynálezu se mohou použít pro vstřikovací nebo vytlačovací formovací masy. Mohou se také použít jako komponenty směsi pro modifikaci užitkových vlastností nebo jako tavná lepidla.

Příklady provedení vynálezu

Výsledky uvedené v příkladech se stanovily pomocí níže uvedených způsobů měření.

Pro stanovení karboxylových koncových skupin se 1 g roubovaného kopolymeru rozpustil v 50 ml benzylalkoholu za ochranného krytí dusíkem při 165 °C. Doba rozpouštění byla maximálně 20 minut. Roztok se titroval roztokem KOH v ethylenglykolu (0,05 mol KOH/l) proti fenolftaleinu až do změny zabarvení.

Pro stanovení aminoskupin se 1 g roubovaného kopolymeru rozpustil v 50 ml m-kresolu při 25 °C. Roztok se potenciometricky titroval kyselinou chloristou.

Stanovení viskozity roztoku η_{rel} (relativní viskozita) se provádělo za použití 0,5% hmotn. roztoku m-kresolu při 25 °C podle DIN 53727/ISO 307.

Srovnávací příklad 1

5,570 kg adipové kyseliny (38,12 mol) se při 160 °C roztavilo a převedlo do polymerizačního kotlu ohřátého na 180 °C. Potom se přidala směs 4,430 kg hexamethylendiaminu (38,12 mol), 440 g vody a 86 g polyethyleniminu (Lupasol G 100 od firmy BASF AG, Ludwigshafen) a ohřála na 220 °C. Pod tlakem 2 MPa se nyní 1,5 hodiny uskutečňovala kondenzace a potom se postupně tlak snižoval na atmosférický tlak, přičemž se současně teplota zvýšila na 280 °C. Viskozita reakční směsi se přitom prudce zvýšila, což vedlo až k zastavení míchadla. Produkt už nebylo možno z kotlu vyjmout.

Příklad 1

8,0 kg PA 66 (Ultramid A3 od firmy BASF AG, Ludwigshafen) a 320 g vody se zavedlo do polykondenzačního kotlu odolného proti tlaku, přičemž se pomocí dusíku nastavil přetlak 20 kPa. Potom se směs bez míchání zahřívala 7 hodin při 270 °C, přičemž se nastavil tlak na 2 MPa. Potom se zapnulo míchadlo a během 3 hodin se provádělo relaxování na tlak páry zbytkové vody 0,5 MPa. Potom se přidalo 80 g polyethyleniminu (Lupasol G100 od firmy BASF AG, Ludwigshafen), při tom se zapracoval nastavující vlastní tlak, potom se provádělo relaxování na normální tlak a 2 hodiny se při

270 °C převáděl dusík. Čirá tavenina se vyčerpala jako pás čerpadlem pro taveninu, ochladila ve vodní lázni a potom granulovala.

η_{rel} : 1,62

Teplota tání T_m : 259 °C

Koncentrace aminoskupin: 201 mmol/kg

Koncentrace koncových karboxylových skupin: méně než 20 mmol/kg

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Roubovaný kopolymer, který obsahuje jednotky následujících monomerů:

- a) 0,5 až 25 % hmotn. polyaminu, vztaženo na roubovaný kopolymer, s alespoň 11 atomy dusíku a střední molekulovou hmotností M_n alespoň 500 g/mol;
- b) ekvimolární kombinace diaminu a dikarboxylové kyseliny jako monomerů vytvářejících polyamid.

2. Roubovaný kopolymer podle nároku 1, v y z n a č u - j í c í s e t í m , že jako další monomery vytvářející polyamid je zabudován

- c) laktam a/nebo ω -aminokyselina, přičemž tyto mohou poskytovat maximálně 95 % hmotn. polyamidových naroubovaných řetězců.

3. Roubovaný kopolymer podle jednoho z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se vyrobí doplňkově za použití následujících monomerů:

- d) oligokarboxylová kyselina zvolena z 0,015 až přibližně 3 % mol. dikarboxylové kyseliny a 0,01 až přibližně 1,2 % mol. trikarboxylové kyseliny, vždy vztaženo na součet ostatních monomerů vytvářejících polyamid.

4. Roubovaný kopolymer podle jednoho z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m , že má

koncentrací aminoskupin v rozsahu 100 až 2 500 mmol/kg a číslo kyselosti menší než 40 mmol/kg.

5. Způsob výroby roubovaného kopolymeru podle jednoho z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m , že polyamidový prepolymer reaguje s polyaminem.