



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

257265

(11) (B2)

(51) Int. Cl.⁴

C 08 G 69/18

- (22) Přihlášeno 11 12 84
(21) PV 9620-84
(32) (31)(33) Právo přednosti od 13 11 84
(670188) Spojené státy americké
(40) zveřejněno 17 09 87
(45) Vydáno 15 03 89

(72) Autor vynálezu

GABBERT JAMES DELVIN, WILBRAHAM, HEDRICK ROSS MELVIN, ST. LOUIS
(Sp.st.a.)

(73) Majitel patentu

MONSANTO COMPANY, ST. LOUIS (Sp.st.a.)

(54) Způsob přípravy blokového polyamidového kopolymeru

Způsob přípravy blokového polyamidového kopolymeru, který se provádí tak, že se smísí epsilon-kaprolaktam, sloučenina obsahující N-acyllaktamové funkční skupiny zvolená ze souboru zahrnujícího adukty polyétertriolu o molekulové hmotnosti 1 000 až 10 000, s výhodou 3 000 až 6 000 s dihalogenidem alifatické nebo aromatické dikarboxylové kyseliny a epsilon-kaprolaktamem, alespoň jeden amin s molekulovou hmotností 60 až 10 000, s výhodou až 6 000 zvolený ze souboru zahrnujícího alifatické monomerní polyaminy a alifatické polymerní polyaminy s polyetherovou nebo polyalkyleniminovou kostrou, jejichž vícefunkčnost je tvořena alespoň dvěma primárními a/nebo sekundárními aminoskupinami, přičemž množství vícefunkčního aminu činí alespoň 0,02 ekvivalentu součtu primárních a sekundárních aminoskupin, vztaženo na ekvivalent N-acyllaktamových skupin obsažených ve sloučenině, a katalyzátor aniontové polymerace laktamů, přičemž mísení se provádí tak, že se smísí jednak sloučenina s N-acyllaktamovými skupinami s částí kaprolaktamu a jednak amin a katalyzátor se zbytkem kaprolaktamu, načež se spolu smísí obě vzniklé předsměsi.

Vynález se týká způsobu přípravy polyamidových materiálů s vysokou rázovou houževnatostí, které se skládají z blokových kopolymerů obsahujících polyamidové a elastomerní segmenty. Konkrétně se vynález týká způsobu přípravy síťovaných blokových polyamidových kopolymerů.

Blokové polyamidové kopolymery mohou být obecně tvořeny střídajícími se bloky polyamidových segmentů, jako jsou segmenty elastomerních polymerů, jako jsou zbytky polyéterů, polyesterů, uhlovodíků nebo polysiloxanů. Blokové polyamidové kopolymery se obecně vyrábějí kopolymerizací laktamového monomeru a elastomerních polymerů a mohou být lineární nebo rozvětvené v závislosti na struktuře použitého elastomerního polymeru. Podrobnější zhodnocení struktury a způsobů výroby daného typu blokového polyamidového kopolymeru je uvedeno v patentu Spojených států amerických č. 4 031 164 (autoři Hendrick a Gabbert).

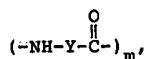
Vlastnosti polyamidových segmentů a segmentů elastomerních polymerů, které jsou obsaženy v blokových kopolymerech ovlivňují, jak je uvedeno ve shora uvedeném patentu autorů Hendricka a Gabberta, vlastnosti výsledného polymeru. Pro získání materiálu s vysokým modulem pružnosti je třeba použít polyamidové segmenty o vyšší molekulové hmotnosti a/nebo ve vyšším procentickém hmotnostním obsahu. Vyšší tažnost a lepší rázové vlastnosti mohou být při výrobě blokových polyamidových kopolymerů dosaženy za použití vyššího hmotnostního obsahu a/nebo při vyšší molekulové hmotnosti elastomerních polymerů.

Ovlivňování vlastností blokových polyamidových kopolymerů jinými způsoby by bylo výhodné.

Tento vynález se týká síťování blokových polyamidových kopolymerů použitím vícefunkčních aminů.

Zesítěné blokové polyamidové kopolymery se podle předmětného vynálezu získají reakčním postupem, při kterém se blokové polyamidové kopolymery síťují působením vícefunkčních aminů. To se může provést například reakcí mezi sloučeninami s acyllaktamovými funkčními skupinami a vícefunkčními aminy, čímž se získá zesítěná látka obsahující acyllaktamové funkční skupiny, která následně nebo současně reaguje s laktamovým monomermem v přítomnosti aniontového polymerizačního katalyzátoru laktamů za tvorby zesítěných blokových polyamidových kopolymerů. Vlastnosti výsledných blokových kopolymerů mohou být proměnné v závislosti na stupni zesíťování.

Blokové polyamidové kopolymery se konkrétně skládají ze střídajících se bloků polyamidových segmentů o vzorci



ve kterém X znamená 1,5-pentýlenovou skupinu a
m je celé číslo větší než jedna,

a segmentů polyéterových elastomerních polymerů. Podrobnější popis takového blokového polyamidového kopolymeru je uveden v patentu Spojených států amerických č. 4 031 164.

Pro výrobu blokových polyamidových kopolymerů existuje řada způsobů. Jeden obecný způsob spočívá v použití polyéterových elastomerních předpolymerů, které poskytují elastomerní segmenty v blokových polyamidových kopolymerech, a monomerního kaprolaktamu. Elastomerní předpolymer je přitom připraven tak, aby obsahoval laktamovou iniciační skupinu, jejímž působením polymerizuje další kaprolaktam za tvorby polyamidových segmentů. Laktamovou iniciační skupinou je acyllaktamová skupina, která je známým iniciátorem polymerizace laktamu.

Použití elastomerních polymerů, které obsahují acyllaktamové skupiny, pro výrobu blokových polyamidových kopolymerů, je popsáno v evropské patentové přihlášce č. 67 695. Shora uvedené sloučeniny s acyllaktamovými funkčními skupinami mohou být potom zreagovány s epsilon-

-kaprolaktamem v přítomnosti zásaditého polymeračního katalyzátoru kalamů za tvorby blokových polyamidových kopolymerů.

Jak bylo uvedeno výše, vykazují blokové polyamidové kopolymeru vlastnosti, které jim dávají segmenty elastomerních polymerů a polyamidové segmenty.

Při způsobu podle vynálezu se při síťování blokových polyamidových kopolymerů vícefunkčními aminy mohou celkové vlastnosti výsledného polymeru měnit i při udržování konstantní molekulové hmotnosti a konstantním hmotnostním obsahu elastomerních polymerů. Uvedeného síťování se dosáhne reakcí mezi přinejmenším jednou sloučeninou s N-acyllaktamovými funkčními skupinami a přinejmenším jedním vícefunkčním aminem a následnou nebo současnou reakcí s epsilon-kaprolaktamem v přítomnosti aniontového polymeračního katalyzátoru laktamů.

Předmětem vynálezu je způsob přípravy blokového polyamidového kopolymeru, vyznačující se tím, že se smísí epsilon-kaprolaktam, sloučenina obsahující N-acyllaktamové funkční skupiny zvolená ze souboru zahrnujícího adukty polyétertriolu o molekulové hmotnosti 1 000 až 10 000, s výhodou 3 000 až 6 000, s dihalogenidem alifatické nebo aromatické dikarboxylové kyseliny a epsilon-kaprolaktamem, alespoň jeden vícefunkční amin s molekulovou hmotností 60 až 10 000, s výhodou až 6 000, zvolený ze souboru zahrnujícího alifatické monomerní polyaminy a alifatické polymerní polyaminy s polyetherovou nebo polyalkyleniminovou kostrou, jejichž vícefunkčnost je tvořena alespoň dvěma primárními a/nebo sekundárními aminoskupinami, přičemž množství vícefunkčního aminu činí alespoň 0,02 ekvivalentu součtu primárních a sekundárních aminoskupin, vztaženo na ekvivalent N-acyllaktamových skupin a katalyzátor aniontové polymerace laktamů, přičemž mísení se provádí tak, že se smísí jednak sloučenina s N-acyllaktamovými skupinami s částí kaprolaktamu a jednak amin a katalyzátor se zbytkem kaprolaktamu, načež se spolu smísí obě vzniklé směsi.

Vícefunkční aminy používané při způsobu podle vynálezu obsahují s výhodou alespoň tři primární nebo sekundární aminoskupiny. Jedná se o sloučeniny, které mohou mít různou molekulovou hmotnost a různou strukturu. Pro způsob podle vynálezu se hodí všechny shora definované polyfunkční aminy, které jsou schopny zesíťovat sloučeniny s acyllaktamovými funkčními skupinami a/nebo blokové polyamidové kopolymeru. Aminová funkční skupina může být přitom umístěna na konci organické sloučeniny, může být vázána v bočním řetězci nebo může být uvnitř organické sloučeniny, jako v případě, kdy aminová skupina spojuje dva řetězce. Vícefunkční amin musí obsahovat nejméně dvě aminové funkční skupiny, které jsou primární nebo sekundární. Terciární aminy nejsou reaktivní vzhledem k acyllaktamovým funkčním skupinám sloučeniny obsahující N-acyllaktamové skupiny a tudíž nezpůsobují síťování blokových polyamidových kopolymerů podle předmětného vynálezu. Podle dosavadního stavu techniky je nicméně známo, že typické obchodní směsi vícefunkčních aminů mohou obsahovat škálu vícefunkčních aminů složenou z primárních, sekundárních a terciárních aminů. Směs tohoto typu bude použitelná v provedení předmětného vynálezu tehdy, pokud bude dostatečné množství vícefunkčních aminů nést přinejmenším dvě a výhodněji přinejmenším tři skupiny primárního nebo sekundárního aminu, které budou reagovat s funkčními acyllaktamovými skupinami a tím způsobovat síťování sloučenin s acyllaktamovými funkčními skupinami a nakonec blokových polyamidových kopolymerů.

Jak již bylo uvedeno výše, je možno při způsobu podle vynálezu použít různých typů vícefunkčních aminů o různé molekulové hmotnosti, pokud jsou schopny síťovat sloučeniny s acyllaktamovými funkčními skupinami a/nebo blokové polyamidové kopolymeru. Typ použitého vícefunkčního aminu může ovlivnit fyzikální vlastnosti z něj připraveného blokového polyamidového kopolymeru. Výhodnými vícefunkčními aminy jsou polyaminy s polyéterovou nebo polyethyleniminovou kostrou. Molekulová hmotnost polyaminů je s výhodou alespoň 500. Výraz "molekulová hmotnost" používaný v popisné části tohoto vynálezu a v následujících příkladech znamená číselný střed molekulových hmotností, jehož stanovení je podle dosavadního stavu techniky známo. Zvláště výhodnými polyfunkčními aminy jsou polyoxyalkylen-polyaminy, ve kterých alkylenová skupina obsahuje 2 až 4 atomy uhlíku, o molekulové hmotnosti v rozmezí od 400 do 5 000. Nejvýhodnějšími vícefunkčními aminy jsou polyaminy, které se obecně připravují polymerací alkyleniminů, jako je ethylenimin a polymerizací organických diaminů, jako jsou alkylendiaminy,

přičemž rezultují polyaminy obsahující mezifetězcové sekundární a terciární aminoskupiny. Tyto výhodné polyaminy mají molekulové hmotnosti v rozmezí od 60 do 10 000. Příklady těchto polyaminů jsou polyethylaniny, diethylenetriamin, triethylenetetramin, tetraethylenpentamin a triethylenediamin. Polyetheraminy mohou být připraveny z polymerů, které obsahují funkční skupiny reaktivní vzhledem k di- nebo polyfunkčním aminovým monomerům, takže příslušnou reakcí vznikají odpovídající vícefunkční aminy. Mohou se získat redukční aminací polyolů, kyanoethylací polyolů následovanou hydrogenací nebo reakcí 2 ekvivalentů diizokyanátu se všemi hydroxylovými skupinami polyolu a reakcí s vodou. Podle dosavadního stavu techniky jsou známy i další způsoby přípravy těchto vícefunkčních aminů.

Použití polyetheraminů nebo dalších polyaminů s teplotou skelného přechodu pod 20 °C může mít podstatný vliv na tažnost a rázové vlastnosti z nich připravených blokových polyamidových kopolymerů, obzvláště jestliže má polyamin relativně vysokou molekulovou hmotnost. Vliv na tyto vlastnosti může být tak velký, že se může snížit molární poměr sloučenin s N-acyllaktamovými funkčními skupinami k polyaminu bez toho, že by byly ovlivněny celkové vlastnosti, které jsou určovány segmenty elastomerního polymeru sloučenin s acyllaktamovými funkčními skupinami.

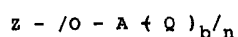
Pod pojmem "N-acyllaktamová funkční skupina" se rozumí derivát karboxylové kyseliny a epsilonkapolaktamu. Výraz "funkčnost N-acyllaktamu" znamená počet acyllaktamových skupin na molekulu sloučeniny s N-acyllaktamovými funkčními skupinami. Tyto sloučeniny s acyllaktamovými funkčními skupinami mohou být vyrobeny jakýmkoliv způsobem podle dosavadního stavu techniky. Sloučenina obsahující N-acyllaktamové funkční skupiny musí být vytvořena z takového polyéterového elastomeru, aby měl výsledný blokový polyamidový kopolymer hodnotu zotavení po tahové deformaci nejméně 50 procent. Zotavení po deformaci v tahu se určí na suchém tvárném vzorku polymeru, který byl protažen o 50 % vzhledem k původní délce (1) a udržován v tomto stavu deset minut před tím, než bylo uvolněno napětí. Deset minut po uvolnění napětí se změří délka (1_r) vzorku. Procentuální zotavení v tahu je

$$\frac{1,5 \cdot 1 - 1_r}{0,5 \cdot 1} \times 100.$$

Aby elastomerní polymer poskytoval shora uvedené zotavení v tahu se obvykle požaduje, aby blokový polyamidový kopolymer obsahoval nejméně 50 % hmotnostních elastomeru. Množství elastomerního polymeru v blokových polyamidových kopolymerech podle vynálezu není však limitováno na nejméně 50 % hmotnostních, jelikož jak nižší, tak vyšší podíly v rozmezí od 10 do 90 % hmotnostních poskytují též polyamidovým polymerům zlepšené vlastnosti.

Jak již bylo uvedeno, je sloučenina s N-acyllaktamovými funkčními skupinami odvozena od elastomerních polyétertriolů o molekulové hmotnosti 1 000 až 10 000, s výhodou 3 000 až 6 000.

Jedna z výhodných sloučenin s N-acyllaktamovými funkčními skupinami má následující obecný vzorec:

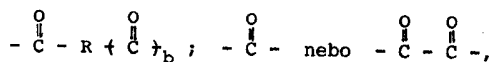


ve kterém

Q znamená zbytek epsilon-kapolaktamu,

Z znamená segment shora definovaného polyéterového elastomerního polymeru,

A představuje skupinu vzorce



nebo jejich směs a výhodně skupinu vzorce $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{R}+\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{R}_b$

b znamená celé číslo rovné 1, 2 nebo 3;

R představuje uhlovodíkovou skupinu a

n je celé číslo větší než 1, výhodně větší než 2 a výhodněji rovné 3.

Sloučeniny s N-acyllaktamovými funkčními skupinami se vyrobí reakcí shora definovaných polyétertriolů s dihalogenidy dikarboxylových kyselin alifatického nebo aromatického typu, jako je halogenid kyseliny tereftalové nebo isoftalové (kde R znamená fenylem) v přítomnosti akceptoru kyseliny a následnou reakcí s epsilon-kaprolaktamem.

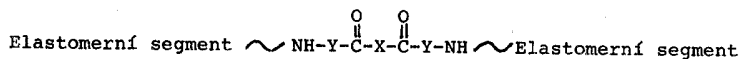
Zesíťené blokové polyamidové kopolymery podle vynálezu se vyrobí za takových podmínek, při kterých dojde k reakci vícefunkčních aminů s acyllaktamovými skupinami sloučenin s N-acyllaktamovými funkčními skupinami před nebo současně s polymerací kaprolaktamu. Tím dojde k zesíťování sloučenin s N-acyllaktamovými funkčními skupinami, které po následné nebo současné polymeraci kaprolaktamu poskytují zesíťené blokové polyamidové kopolymery. Při provádění způsobu podle vynálezu se může použít jeden konkrétní typ sloučeniny s N-acyllaktamovými funkčními skupinami a/nebo jeden typ vícefunkčního aminu, nebo směs shora popsanych sloučenin s N-acyllaktamovými funkčními skupinami a/nebo směs vícefunkčních aminů.

Výsledný blokový polyamidový kopolymer bude typicky obsahovat nejméně 10 % hmotnostních kaprolaktamového blokového polymeru, ve výhodném provedení od 10 do 90 % hmotnostních a výhodněji od 60 do 80 % hmotnostních.

Reakce mezi sloučeninou s N-acyllaktamovými funkčními skupinami a vícefunkčním aminem se obvykle provádí v přítomnosti kaprolaktamu a katalyzátoru. Přitom se reakční podmínky volí tak, že převládne reakce mezi vícefunkčním aminem a sloučeninou s acyllaktamovými funkčními skupinami nad polymerizací kaprolaktamu. Může toho být dosaženo tím, že se ve stupni mísení udržuje reakční teplota pod optimální teplotou pro polymerizaci laktamu, například udržováním teploty pod přibližně 100 °C a poté se reakční teplota zvýší na hodnoty nad přibližně 100 °C, například v rozmezí 110 až 150 °C, aby se podpořila polymerizace kaprolaktamu. Při výhodném provedení se reakční podmínky zvolí tak, aby se umožnila současná reakce, například zvýšením teploty na 130 až 150 °C okamžitě po smísení reakčních složek.

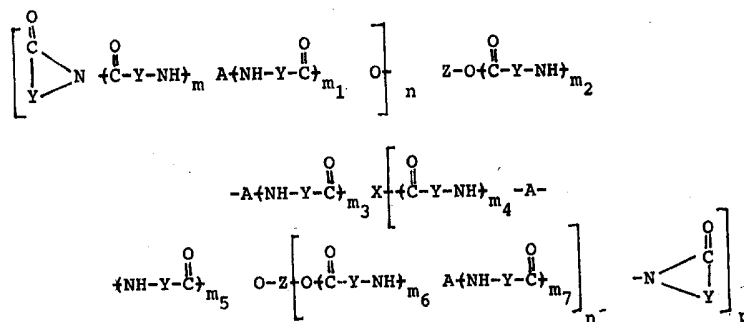
Množství vícefunkčního aminu, kterého se použije při provádění způsobu podle vynálezu by mělo být dostatečné pro zlepšení tahových vlastností a/nebo pevnosti v dotržení blokových polyamidových kopolymerů. Požadované množství bude ve velké míře záviset na molekulové hmotnosti a na funkčnosti polyaminu, menší množství budou potřebná při vysoké molekulové hmotnosti a vysoké funkčnosti. Polyamin je ve výhodném provedení přítomen v množství nejméně 0,02 ekvivalentu, výhodněji nejméně 0,2 ekvivalentu a ještě výhodněji 0,3 až 0,6 ekvivalentu aminoskupin (primárních plus sekundárních) na ekvivalent N-acyllaktamových skupin.

Vznikající vazba mezi vícefunkčním aminem a N-acyllaktamovou skupinou sloučeniny s N-acyllaktamovými funkčními skupinami bude pravděpodobně následující:



přičemž X znamená zbytek vícefunkčního aminu a vazba je tvořena aminovými skupinami vícefunkčního aminu a karboxylovou skupinou laktamového zbytku. Vícefunkční amin, ze kterého je skupina X odvozena, jak bylo uvedeno výše, může mít aminové skupiny umístěny v koncové poloze molekuly polymeru, v bočních řetězcích polymeru nebo začleněné do polymeru jako intrapolymerní skupiny.

Typický blokový polyamidový kopolymer, který byl vyroben z výhodné sloučeniny s N-acyl-laktamovými funkčními skupinami, zesíťované vícefunkčním aminem, má následující obecný vzorec:



ve kterém Z a A mají shora definovaný význam,

X znamená zbytek shora definovaného vícefunkčního aminu,

Y znamená 1,5-pentýlenovou skupinu,

p je celé číslo rovné nebo větší než 1 a ve výhodném provedení větší než 3,

m, m₁, m₂, m₃, m₄, m₅, m₆ a m₇ jsou celá čísla rovná jedné nebo větší, a

n a n' jsou celá čísla rovná jedné nebo větší, ve výhodném provedení rovná dvěma nebo větší a ve výhodnějším provedení rovná třem nebo větší.

Jak je zřejmé ze shora uvedeného vzorce síťovaného blokového polyamidového kopolymeru reakcí mezi elastomerním segmentem s N-acyllaktamovými funkčními skupinami a vícefunkčním aminem vznikají amidové vazby ($\sim \text{NH}-\text{Y}-\text{CO}-\text{X}-\text{CO}-\text{Y}-\text{NH} \sim$) mezi funkcionalizovaným elastomerním segmentem a vícefunkčním aminem.

Příklady 1 a 2

Následující příklady demonstrují dva způsoby síťování elastomerních segmentů s N-acyllaktamovými funkčními skupinami. Příklad 1 ukazuje způsob podle předmětného vynálezu, při kterém se vychází z reakce polyolu a bisimidu (nebo bis-acyllaktamu) za tvorby elastomerních segmentů s acyllaktamovými funkčními skupinami, které potom eragují s vícefunkčním aminem a poté se monomerním kaprolaktamem. Příklad 2 demonstruje způsob podle předmětného vynálezu, při kterém se vychází z elastomerního segmentu s N-acyllaktamovými funkčními skupinami, který se síťuje vícefunkčním aminem a následně nechává reagovat s kaprolaktamem. Dva příklady 1' a 2' byly prováděny přesně stejným postupem a ze stejných látek, ale bez vícefunkčního aminu, za účelem srovnání vlastností mezi zesíťným blokovým polyamidovým kopolymerem podle vynálezu a blokovým polyamidovým kopolymerem, který neprodělal toto síťování.

Příklad 1

Do 500 mililitrové (ml) baňky bylo nadávkováno 117 gramů (g) etylénoxidem zakončeného polyoxypropylétriolu o molekulové hmotnosti (m.h.) přibližně 4 800, 26,3 g N-adipoyl-bis-kaprolaktamu, 5 g kaprolaktamu a 1,5 g Flectolu H (antioxdant). Směs byla zahřívána a promíchávána za vakua při 133 Pa při teplotě 125 °C po dobu 30 minut a potom byla ochlazena na 85 °C.

Ve druhé baňce bylo vysušováno 225 g kaprolaktamu zahříváním za vakua, dokud nebylo oddestilováno 25 ml látky. Kaprolaktam byl potom ochlazen na 75 °C a bylo přidáno 15 ml 3molekulárního etylmagneziumbromidu v diethyleterovém roztoku. Tato baňka byla evakuována do dokonalého odplynění a bylo přidáno 3,7 g polyoxypropyléndiaminu (přibližná m.h. 230).

Obsah obou baněk byl současně vstříknut do dvoudílné uzavřené formy vyložené Teflonem, která byla předem vyhřátá na 130 °C. Dvě části formy byly odděleny těsnicí teflonovou vložkou o tloušťce 3,2 mm. Složky byly do formy vstřikovány přes statický mixer Kenics, 6,35x152,4 mm, za použití zubového čerpadla Zenith č. 5 při frekvenci otáčení 200 min⁻¹.

Po pěti minutách byly odlitky vyjmuty z formy. Vzniklý blokový polyamidový kopolymer obsahoval 40 % polyéteru.

P ř í k l a d 2

Sloučenina s N-acyllaktamovými funkčními skupinami byla připravena reakcí etylénoxidem zakončeného polyoxypropyléntriolu (přibližná m.h. 4 800), chloridu kyseliny tereftalové a přebytku kaprolaktamu v tetrahydrofuranu při 40 °C v přítomnosti triethylaminu (působícího jako akceptor kyseliny). Molární poměr triolu k chloridu kyseliny tereftalové, použitý k přípravě této sloučeniny s funkčními skupinami byl 2:5.

Do 500ml baňky bylo vloženo 134 g shora popsané sloučeniny s N-acyllaktamovými funkčními skupinami a 43 g kaprolaktamu. Směs byla zahřívána pod vakuem při teplotě vyhřívacího hnízda 140 °C do oddestilování 25 ml kaprolaktamu a potom byla ochlazená na 85 °C.

Ve druhé baňce byl připraven 0,23molekulární roztok brommabnesiumprolaktamu přidáním 15 ml 3molekulárního roztoku ethylmagneziumbromidu v diethyletheru do 200 g suchého kaprolaktamu. Potom bylo přidáno 2,12 ml (2,0 g) polyoxypropyléndiaminu (přibližná m.h. 230). Bylo použito 30 % ekvivalentu primárních a sekundárních aminoskupin vícefunkčního aminu ve srovnání s ekvivalentem N-acyllaktamových skupin sloučeniny obsahující N-acyllaktamové funkční skupiny. Obsah obou buněk byl vstříknut do formy stejně, jak bylo popsáno v příkladu 1. Po 5 minutách byl z formy vyjmut odlitek blokového polyamidového kopolymeru obsahující 40 % polyéteru.

Srovnávací příklady 1^a a 2^a

Dva srovnávací příklady 1^a a 2^a byly provedeny stejným postupem a za použití stejných látek (bez polyfunkčního aminu), jak bylo popsáno výše pro odpovídající příklady 1 a 2.

U blokových polyamidových kopolymerů, které byly vyrobeny ve formě odlitků podle příkladů 1 a 2 a srovnávacích příkladů 1^a a 2^a byly zkoušeny různé vlastnosti, v podstatě podle těchto metod:

Pevnost v tahu: ASTM 638 /jednotkami jsou megapascaly (MPa)/
 Pevnost v dotržení: ASTM D1004 /jednotkami jsou newtony na metr (N/m)/
 Modul pružnosti v tahu: ASTM D638 /jednotkami jsou megapascaly (MPa)/
 Tažnost: ASTM D638 /jednotky %/

Výsledky získané v příkladech 1 a 2 a ve srovnávacích příkladech 1^a a 2^a jsou uvedeny níže v tabulce I. Jak vyplývá z tabulky I, byly obecně vlastnosti blokových polyamidových kopolymerů síťováním zlepšeny. Jedinou vlastností, která byla síťováním ovlivněna negativně, je modul pružnosti v ohybu. U určitých aplikací je však toto snížení nevýznamné.

T a b u l k a I

Tahové vlastnosti

	Pevnost MPa	Tažnost %	Zotavení ⁺ %	Ohybový modul MPa	Pevnost v dotržení N/m
Srovnávací příklad 1 [*]	23,098	320	78	69,639	71 273,026
Příklad 1	23,167	370	78	55,160	72 673,97
Srovnávací příklad 2 [*]	24,615	320	-	115,146	73 549,56
Příklad 2	25,649	330	72	92,393	78 803,1

⁺ Zotavení z tahové zkoušky bylo určováno po přetržení

P ř í k l a d y 3 až 9

Příklady 3 až 9 demonstrují použití di- a tri-funkčních aminů pro síťování blokových polyamidových kopolymerů způsobem podle vynálezu.

Byla připravena předsměs roztoku sloučeniny s N-acyllaktamovými funkčními skupinami nadáváním 1 800 g elastomerního segmentu s N-acyllaktamovými funkčními skupinami, připraveného podle příkladu 2, do baňky společně s 18 g antioxidantu Flectol ODP. Směs byla zahřívána za intenzivního míchání po dobu 1 hodiny při teplotě 100 °C za vakua 133 Pa, aby se odstranila veškerá vlhkost. Směs byla poté ochlazená na 75 °C a rozdělena na 200g podíly pro příklady 3 až 9.

Předsměs 0,18molárního roztoku kaprolaktammagnesiumbromidu v kaprolaktamu (katalytický roztok) byla připravena přidáním 60 ml 3molárního ethylmagnesiumbromidu v roztoku diethyletheru do 1 000 g roztaveného vysušeného kaprolaktamu s následným dokonalým odplyněním při vakuu 133 Pa. Různé typy vícefunkčních aminů byly do katalytického roztoku přidány v množstvích, které jsou uvedeny pod jednotlivými příklady v tabulce II níže.

T a b u l k a II

Příklad č.	Použitý amin	Směs katal. roztok/amin		Ekv. aminu ³ (%)
		katalytický roztok (g)	Amin (g)	
3	HMD ¹	112,9	1,54	25
4	HMD	137,3	2,64	33
5	HMD	109,7	2,33	37,5
6	HMD	103,8	2,41	40
7	TAN ²	118,2	1,60	25
8	TAN	146,6	2,48	30
9	TAN	163,4	2,91	32

¹ Hexan-1,6-diamin

² nonantriain

³ procentuální podíl ekvivalentu aminoskupin (celkem primárních a sekundárních aminoskupin), vztažený na jeden ekvivalent N-acyllaktamových funkčních skupin v každém 200 g vzorku látky obsahující N-acyllaktamové funkční skupiny.

Roztok sloučeniny s N-acyllaktamovými funkčními skupinami a roztok katalyzátoru obsahující vícefunkční amin byly přečerpány do vertikální dvoudílné formy vyložené teflonem a předem vyhřáté na 130 °C. Části formy byly odděleny teflonovou vložkou o tloušťce 3,17 mm. Roztoky byly do formy zaváděny přes statický mixer Kenics, 6,35x152,4 mm dvěma zubovými čerpadly Zenith č. 5 při otáčkách 200 min⁻¹.

Poměry čerpaných složek byly 2,57 ml roztoku sloučeniny s N-acyllaktamovými funkčními skupinami na 1 ml katalytického roztoku. K vytvrzení blokových polyamidových kopolymerů na tvrdou pryskyřici došlo v každém příkladu během 30 až 60 sekund.

Výsledné vlastnosti zjištěné v příkladech 3 až 9 jsou uvedeny níže v tabulce III. Tyto vlastnosti byly určovány tak, jak bylo uvedeno v příkladech 1 a 2.

T a b u l k a III

Příklad č.	Pevnost v tahu MPa	Tažnost (%)	Zotavení ⁺ v tahu
3	8 480	300	92
4	8 756	383	86
5	11 859	407	90
6	10 894	449	88
7	7 515	317	88
8	8 136	472	85
9	6 550	364	88

⁺ Zotavení v tahu bylo určováno po přetržení

P ř í k l a d y 10 až 16

Příklady 10 až 16 demonstrují závislost vlastností blokových polyamidových kopolymerů zesíťovaných aminy způsobem podle vynálezu, na různém molárním obsahu diaminů a triaminů.

V každém příkladu se vycházelo z předsměsi roztoku sloučeniny s N-acyllaktamovými funkčními skupinami. Tato předsměs byla připravena tak, že se do 2litrové baňky nadávkovalo 1 067 g sloučeniny s N-acyllaktamovými funkčními skupinami, připravené podle příkladu 2, 158 g kaprolaktamu a 0,4 g octanu měďnatého, monohydrátu. Směs byla vysušena oddestilováním 25 ml látky za vakua při 140 °C. Vysušený roztok byl udržován při 100 °C za vakua až do doby použití, kdy bylo vakuum uvolněno do dusíku.

Pro každý z příkladů byly připraveny jednotlivé dávky (200 g) katalytického roztoku. Každá z těchto dávek katalyzátoru byla připravena tak, že se do 500ml baňky nadávkovalo 193 g kaprolaktamu plus daný typ aminu v množstvích uvedených níže v tabulce IV. Katalytický roztok byl vysušen oddestilováním 25 ml látky za vakua pod olejovou vývěvou, při teplotě 140 °C. Teplota byla seřízena na 125 °C a v každé várce bylo rozpuštěno 32 g koncentráту katalyzátoru. Tento koncentrát katalyzátoru obsahoval 1,05 mol/kg kaprolaktammagnesiumbromidu v kaprolaktamu. Každý z připravených katalytických roztoků obsahoval 0,16 mol/kg kaprolaktammagneisumbromidu. Katalytické roztoky byly udržovány při 100 °C pod vakuem až do doby použití, kdy bylo vakuum uvolněno do dusíku. Tabulka IV níže udává typy a množství použitých aminů a molární procenta aminoskupin k acyllaktamovým skupinám.

T a b u l k a IV

Příklad	Použitý amin	Ekvivalenty aminu ¹ (%)	g aminu
10	Žádný	0	0
11	PEI-6 ²	30	1,17
12	PEI-6	60	2,24
13	PEI-6	90	3,41
14	PEI-6	150	5,66
15	PEI-18 ³	60	2,24
16	PEI-18	90	3,41

¹ Ekvivalent aminoskupin (součet primárních a sekundárních aminoskupin) na funkčnost N-acyllaktamu sloučeniny s N-acyllaktamovými funkčními skupinami při poměru roztoku sloučeniny s N-acyllaktamovými funkčními skupinami ke katalytickému roztoku 1:1.

² PEI-6 = poly(etylénilimin) o molekulové hmotnosti 600. Z aminoskupin je 25 % primárních, 50 % sekundárních a 25 % terciárních.

³ PEI-18 = poly(etylénilimin) o molekulové hmotnosti 1 800. Rozdělení aminových skupin jako u PEI-6.

Roztok sloučeniny s N-acyllaktamovými funkčními skupinami a roztok katalyzátoru byly současně vstříknuty přes statický mixer Kenics, 6,35 mm, do vertikální formy o rozměrech 203x203x3,17 mm, která byla předem vyhřátá na 130 °C, dvěma zubovými čerpadly Zenith č. 5 při otáčkách 200 min⁻¹. Vzniklé odlitky blokového polyamidového kopolymeru obsahovaly 40 % polyoxypropylénu.

Shora uvedené odlitky podle příkladů 10 až 16 byly podrobeny zkouškám vlastností uvedených níže v tabulce 5 podle zkušebních metod uvedených v příkladech 1 a 2 s další zkouškou zotavení v ohybu, která byla prováděna následovně:

Zotavení v ohybu - odlitek ohnut o 180° přes trn 12,6 mm po dobu 30 sekund. Hodnoty zotavení byly určovány po 5 minutách. Jednotkami jsou %.

Výsledky těchto zkoušek jsou uvedeny v tabulce 5 níže.

T a b u l k a V

Č.	Ekv. aminu %	Pevnost v tahu MPa	Tažnost %	Modul pružnosti v tahu MPa	Pevnost v dotržení N/m	Zotavení v ohybu %
10	0	33,440	340	374,399	113 826,7	79
11	30	39,370	400	499,198	140 094,4	73
12	60	40,474	380	521,262	145 347,94	73
13	90	35,440	320	462,654	134 840,86	74
14	150	36,199	330	331,649	134 840,86	73
15	60	38,956	350	523,330	141 845,58	72
16	90	37,646	340	484,718	136 592,04	73

Tažnost, pevnost v tahu, modul pružnosti v tahu a pevnost v dotržení se zlepšila v rozmezí procentuálního podílu ekvivalentu aminoskupin od asi 30 do asi 60 %. Při vzestupu nad 60 % se hodnoty těchto vlastností zhoršily, ale byly stále lepší než v příkladu 10. Zotavení v ohybu se síťováním zhoršuje, ale tato vlastnost není u určitých aplikací kritická. Celkový profil vlastností se zlepšil.

Příklady 17 až 20

Příklady 17 až 20 demonstrují vlastnosti blokových polyamidových kopolymerů síťovaných polyétertriaminem způsobem podle vynálezu, přičemž množství sloučeniny s N-acyllaktamovými funkčními skupinami bylo snižováno podle množství použitého polyétertriaminu. Elastomerní vlastností získané díly polyéteraminu kompenzovaly snížené množství sloučeniny a acyllaktamovými N-funkčními skupinami, použité při výrobě blokového polyamidového kopolymeru.

Sloučenina s N-acyllaktamovými funkčními skupinami byla připravena stejně, jako bylo popsáno v příkladu 2. Pro příklady 17 až 20 byly připraveny várky sloučeniny s N-acyllaktamovými funkčními skupinami v roztoku kaprolaktamu. Odpovídající množství sloučeniny s N-acyllaktamovými funkčními skupinami a kaprolaktamu, které byly použity pro roztok v každém příkladu, jsou uvedeny v tabulce VI níže.

Tabulka VI

Příklad	Sloučenina s N-acyllaktamovými skupinami (g)	Kaprolaktam ¹ (g)
17	132	43
18	124	51
19	131	44
20	120	55

¹ Dávka kaprolaktamu zahrnuje 25 g navíc pro destilaci za účelem vysušení roztoku. Dávka též zahrnuje 0,06 % hmotnostních octanu měďnatého, hydrát (antioxidant).

Způsobem uvedeným v příkladech 10 až 16 byl připraven katalytický roztok ve všech těchto příkladech. Každý roztok obsahoval výslednou koncentraci 0,16 molu kaprolaktammagnesiumbromidu na kg roztoku kaprolaktamu. Do katalytického roztoku se přidal polyfunkční amin, přičemž jeho typ, množství a procentuální podíl ekvivalentu primárních a sekundárních aminoskupin vztažený na ekvivalent N-acyllaktamových skupin (ekvivalence aminu) jsou pro každý příklad uvedeny v následující tabulce VII.

Tabulka VII

Příklad	g kaprolaktamu ¹	Použitý amin	Ekvivalence aminu %	g aminu	g katal. koncentrátu
17	191	T-403 ²	20	1,8	32
18	185	T-403	100	8,1	32
19	191	T-3000 ³	4	2,5	32
20	176	T-3000	30	17,2	32

¹ kaprolaktam zahrnuje 25 g navíc pro destilaci

² polyoxypropyléntriamin, přibližná molekulová hmotnost 400 (Jeffamine T403)

³ polyoxypropyléntriamin, přibližná molekulová hmotnost 300 (Jeffamine T-3000).

Ve všech příkladech byly zkoušeny vlastnosti uvedené v tabulce VIII podle zkušebních metod uvedených dříve. Výsledky zkoušek jsou shrnuty níže pro každý z příkladů společně s vlastnostmi podle příkladu 10, které jsou uvedeny znovu za účelem srovnání.

T a b u l k a VIII

Př.	Ekv. aminu %	Pevnost v tahu MPa	Tažnost %	Modul pružnosti v tahu MPa	Pevnost dotržení N/m	Zotavení v ohybu %
10	0	33,441	340	374,398	113 577,88	79
17	20	37,026	390	509,540	136 592,04	73
18	30	40,680	460	448,864	138 343,22	74
19	4	41,094	450	415,768	143 596,76	73
20	30	33,096	350	386,809	136 592,04	72

Z výsledků uvedených v tabulce VIII je zřejmé, že u blokových polyamidových kopolymerů, které byly zesíťovány, dochází k výraznému zlepšení vlastností. Shora uvedené výsledky též dokumentují výrazné zlepšení získané za použití vícefunkčních aminů, jestliže funkčnost aminu je přinejmenším tři (vztaženo na primární a sekundární aminoskupiny).

I když byla ve shora uvedených příkladech popsána výhodná provedení, mohou být provedeny jejich modifikace a změny, aniž by se vybočilo z rozsahu vynálezu. Předcházející popis tedy slouží pouze k objasnění vynálezu, nikoliv k jeho vymezení.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob přípravy blokového polyamidového kopolymeru, vyznačující se tím, že se smísí epsilon-kaprolaktam (I), sloučenina (II) obsahující N-acyllaktamové funkční skupiny zvolená ze souboru zahrnujícího adukty polyétertriolu o molekulové hmotnosti 1 000 až 10 000, s výhodou 3 000 až 6 000 s dihalogenidem alifatické nebo aromatické dikarboxylové kyseliny a epsilon-kaprolaktamem, alespoň jeden vícefunkční amin (III) s molekulovou hmotností 60 až 10 000, s výhodou až 6 000, zvolený ze souboru zahrnujícího alifatické monomerní polyaminy a alifatické polymerní polyaminy s polyetherovou nebo polyalkyleniminovou kostrou, jejichž vícefunkčnost je tvořena alespoň dvěma primárními a/nebo sekundárními aminoskupinami, přičemž množství vícefunkčního aminu (III) činí alespoň 0,02 ekvivalentu součtu primárních a sekundárních aminoskupin, vztaženo na ekvivalent N-acyllaktamových skupin obsažených ve sloučenině (II), a katalyzátor (IV) aniontové polymerace laktamů, přičemž mísení se provádí tak, že se smísí jednak sloučenina (II) s N-acyllaktamovými skupinami s částí kaprolaktamu (I) a jednak amin (III) a katalyzátor (IV) se zbytkem kaprolaktamu (I), načež se spolu smísí obě vzniklé předsměsi.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se na jeden ekvivalent N-acyllaktamových funkčních skupin sloučeniny (II) použije alespoň 0,2, s výhodou 0,3 až 0,6 ekvivalentu součtu primárních a sekundárních aminoskupin aminu (III).

3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že se mísení předsměsí, při kterém dochází k reakci sloučeniny (II) s N-acyllaktamovými skupinami s vícefunkčním aminem (III), provádí při teplotě nižší než 110 °C a pak se reakční směs polymeruje při teplotě 110 až 150 °C.

4. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že se reakce sloučeniny (II) s N-acyllaktamovými skupinami s vícefunkčním aminem (III) a polymerace kaprolaktamu (I) provádějí současně, smísením předsměsí a udržováním vzniklé reakční směsi při teplotě 130 až 150 °C.