CH 628 911 A5

(19) SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.³: C 08 G 69/44
C 08 G 69/18

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

ETH-BIBLIOTHEK ZÜRICH

(12) PATENTSCHRIFT A5

(11) 628 911

(21) Gesuchsnummer: 8115/75

(22) Anmeldungsdatum: 23.06.1975

(30) Priorität(en): 24.06.1974 US 482532

(24) Patent erteilt: 31.03.1982

(45) Patentschrift veröffentlicht: 31.03.1982

(73) Inhaber:
Monsanto Company, St. Louis/MO (US)

(72) Erfinder:
Ross Melvin Hedrick, Creve Coeur/MO (US)
James Delvin Gabbert, St. Louis/MO (US)

(74) Vertreter:
A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG, Patentanwälte, Basel

(54) Verfahren zur Herstellung von Terpolymeren aus Lactam, Dicarbonsäuredialkylester und aliphatischem Diol.

(57) Die Terpolymere sind aus Einheiten der Formeln:

-CO-Y-NH-
-CO-R-CO- und
-(O-Z)$_n$-O-

aufgebaut. Sie enthalten Polyamidketten der Formel:

-(CO-Y-NH)$_x$-

Sie weisen endständige Gruppen der Formel -OR′ auf.

Die Terpolymere werden hergestellt, indem man ein Lactam der Formel:



mit einem Initiator der Formel:

R′-O-CO-R-CO-[(O-Z)$_n$-O-CO-R-CO]$_Z$-O-R′

und mit einem Lactampolymerisationskatalysator einer anionischen Ringöffnungspolymerisation unterwirft. Der Initiator wird entweder in Abwesenheit oder in Gegenwart des Lactams aus einem Dicarbonsäuredialkylester der Formel:

R′-O-CO-R-CO-O-R′

und einem aliphatischen Diol der Formel:

H-(O-Z)$_n$-OH

in einem Molverhältnis von 1 zu weniger als 1 erzeugt.

In den Formeln haben R, R′, Y, Z, n, x und z die im Patentanspruch 1 angegebenen Bedeutungen.

Die Terpolymere haben eine besonders gute Wärmebeständigkeit. Ihr Gehalt an kristallinen oder elastomeren Bereichen kann variiert werden.

PATENTANSPRÜCHE

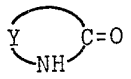
1. Verfahren zur Herstellung von Terpolymeren, die aus durch Ester- bzw. Amidbindungen verknüpften Einheiten der Formeln:

$$-CO-Y-NH-$$
$$-CO-R-CO- \text{ und}$$
$$-(O-Z)_n-O-$$

aufgebaut sind und Poyamidketten der Formel:

$$-(CO-Y-NH)_x-$$

enthalten, wobei in den Formeln Y eine gegebenenfalls substituierte C_3- bis C_{14}-Alkylengruppe bedeutet, Z einen zweiwertigen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest bedeutet, R einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest bedeutet, n eine ganze Zahl grösser als Null ist und x eine ganze Zahl mit einem Wert von Mehr als 1 ist, wobei die Terpolymere endständige Gruppen der Formel $-OR'$, worin R' einen Alkylrest bedeutet, aufweisen, durch anionische Polymerisation eines Lactams der Formel:



in Gegenwart eines Initiators, dadurch gekennzeichnet, dass man

a) einen Initiator erzeugt, indem man einen Dicarbonsäuredialkylester der Formel:

$$R'-O-CO-R-CO-O-R'$$

und ein aliphatisches Diol der Formel:

$$H-(O-Z)_n-OH$$

in einem Molverhältnis von 1 zu weniger als 1, in welchem sie miteinander zur Bildung von Polyester der Formel:

$$R'-O-CO-R-CO-[(O-Z)_n-O-CO-R-CO]_z-O-R'$$

dessen Index z im Durchschnitt einen Wert von mehr als 1 hat, befähigt sind, entweder in Abwesenheit oder in Gegenwart des Lactams zu Polyester der eben genannten Art umsetzt und

b) das Lactam sodann mit dem durch diese Umsetzung entstandenen Initiator und mit einem Lactampolymerisationskatalysator einer anionischen Ringöffnungspolymerisation unterwirft.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man den Initiator durch katalytische Umesterung des Dicarbonsäuredialkylesters mit dem aliphatischen Diol herstellt, bevor man das Lactam zusetzt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man den Initiator durch katalytische Umesterung des Dicarbonsäuredialkylesters mit dem aliphatischen Diol in Gegenwart des Lactams als Reaktionslösungsmittel herstellt, bevor man den Lactam-Polymerisations-Katalysator zur Polymerisationsmischung zusetzt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Polymerisationskatalysator ein Alkalimetall- oder Erdalkalimetall-Lactam oder ein Erdalkalimetallhalogenid-Lactam, vorzugsweise ein Magnesiumbromid-Lactam, verwendet.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Polymerisation des Lactams mit dem Initiator bei 70 bis 230 °C ausführt.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man für die Lactampolymerisation eine Anfangstemperatur von 70 bis 180 °C anwendet und die Temperatur während der Polymerisationsreaktion auf 150 bis 230 °C erhöht.

7. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man den gleichen Katalysator für die Initiator-Bildung durch Umesterung und für die Lactam-Polymerisation nach dem anschliessenden Zusatz des Lactams verwendet, wobei dieser Katalysator ein Alkalimetall, Alkalimetallalkoholat, Alkalimetallhydrid, Erdalkalimetallalkoholat, Alkalimetallalkyl oder eine Mischung von in dieser Aufzählung angeführten Katalysatoren ist.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R einen Arylen- oder Alkylenrest mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen bedeutet.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man als Dicarbonsäuredialkylester Dimethylterephthalat, Dimethylisophthalat, Diäthylsebacinat oder Dibutyladipat verwendet.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man als Lactam Caprolactam verwendet.

11. Verfahren nach Anspruch 1 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass man als Diol Polyäthylenglycol, Polypropylenglycol oder Polytetramethylenglycol verwendet.

Die Polyamide sind eine grosse Klasse von Polymeren mit einem breiten Spektrum von Eigenschaften. Viele Polyamide haben ausgezeichnete Kombinationen von Eigenschaften für besondere Anwendungen. Eine wichtige Klasse von Polyamiden sind die durch Polymerisation von Lactamen, wie Caprolactam und dergleichen, hergestellten Polylactame. Polycaprolactam, besser bekannt als Nylon 6, ist wegen seiner ausgezeichneten mechanischen und physikalischen Eigenschaften und seines niedrigen Preises das am meisten verwendete Polylactam. Wegen der vielen erwünschten Eigenschaften von Polylactamen wurden von Polycaprolactam verschiedene Polylactame in einem beträchtlichen Ausmass verwendet, wenn Nylon 6 sich als für einige spezielle Endverwendungszwecke ungeeignet erwies. Nylon 12, hergestellt aus Lauryllactam oder 12-Aminododecansäure, ist ein Beispiel eines solchen Polymers. Dieses Polymer ist gekennzeichnet durch eine geringere Wasserabsorption und demzufolge bessere Formbeständigkeit und bessere elektrische Eigenschaften als Nylon 6. Nylon 2 ist ferner auch flexibler und schmilzt bei niedrigerer Temperatur als Nylon 6.

Für noch andere Anwendungszwecke wäre ein Polyamid mit höherer Wasserabsorption in Kombination mit grösserer Elastizität als Nylon 6 brauchbar. Es ist bekannt, dass einige Nylon-Copolymere diese Eigenschaften haben. Von Polyamid-Polyäther-Copolymeren ist bekannt, dass sie eine Kombination von Eigenschaften haben, die sie für die Verwendung als Fasern, Textilien, Folien, Schaumstoffe und Formkörper geeignet machen. Es ist auch bekannt, dass Lactam-Polyol-Copolymere hergestellt werden können durch basenkatalysierte Polymerisation von Lactamen in Gegenwart von Polyalkylenglycolen oder anderen polymerisierbaren Polyol-Zwischenprodukten unter Verwendung von Isocyanat-Initiatoren. Diese Polymerisationsmethode liefert zu einem vernünftigen Preis Block-Copolymere mit einer Anzahl von guten Eigenschaften. Einer der wichtigsten Nachteile der mittels dieser Methode hergestellten Polylactam-Polyäther-Copolymere ist ihre geringe Hitzebeständigkeit.

Aus der US-PS Nr. 3 522 329 ist eine für das Verformen aus der Schmelze bestimmte Masse bekannt, die ein Gemisch aus einem filmbildenden, linearen, Benzolringe enthaltenden Polyester und einem Polyäther-Polyamid-Blockcopolymer enthält.

Aus der US-PS Nr. 3 636 135 ist eine für die Herstellung von Formkörpern, speziell Fasern, geeignete Masse bekannt, die ein gleichmässiges Gemisch aus einem synthetischen line-

aren Polyamid und 0,1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Polyamid, eines Polyätheresteramides, das aus einer aliphatischen Dicarbonsäure, einer Hydroxypolyoxyalkylenverbindung und einem Lactam hergestellt sein kann, enthält.

Folglich wäre es sehr erwünscht, Terpolymere von Lactamen mit verbesserte Hitzebeständigkeit und Eigenschaften, die beim einfachen Modifizieren der Kettenenden von langen Blökken mit Polylactam-Struktur bei bekannten Polymeren nicht zu erwarten sind, zur Verfügung zu stellen. Es wäre auch erwünscht, die Eigenschaften eines Terpolymers in Abhängigkeit von den Reaktionsmengen an monomeren Abschnitten, die im Polymerisationsverfahren verwendet werden, in Richtung auf elastische und kristalline Materialien zu modifizieren.

Falls ein Mittel gefunden werden könnte, um die Hitzebeständigkeit von Lactam-Polyol-Copolymeren, welche durch eine mittels wasserfreier Base katalysierte Polymerisation hergestellt werden, zu verbessern, sowie ein Mittel, um Terpolymere mit verschiedenem Gehalt an kristalliner oder elastomerer Komponente zu schaffen, so würde dies einen wesentlichen Fortschritt über den Stand der Technik bedeuten. Die Schaffung eines hitzebeständigen Terpolymers ist eine Aufgabe dieser Erfindung.

Das erfindungsgemässe Verfahren ist im Patentanspruch 1 definiert.

Die zur erfindungsgemässen Herstellung der Terpolymere dienende, polymerisierbare Lactam-Komponente enthält vorzugsweise 3 bis 12, insbesondere 5 bis 11 Kohlenstoffatome.

Ein bevorzugtes Lactam ist ε-Caprolactam. Weitere geeignete Lactame sind α-Pyrrolidinon, Piperidon, Valerolactam, andere Caprolactame als das ε-Isomer, Capryllactam, Laurillactam und dergleichen. Ausser den in ihrer Kohlenstoffkette unsubstituierten Lactamen kommen auch Lactame mit Substituenten in der Kohlenstoffkette, welche die Polymerisation nicht hemmen oder anderweitig nachteilig beeinflussen, in Betracht.

Während der Polymerisation wird der Lactamring geöffnet, wobei eine monomere Einheit der Formel:

$$-CO-Y-NH-$$

entsteht, die zusammen mit anderen Lactam-Molekülen eine Polyamidkette der Formel:

$$-(CO-Y-NH)_x-$$

bildet.

Z kann jede beliebige Grösse haben und sogar polymer sein, wie der Rest von Polybutadien; es enthält jedoch im allgemeinen nicht mehr als 6 Kohlenstoffatome und ist vorzugsweise Alkylen. Beosnders bevorzugt sind unsubstituierte aliphatische Gruppen, wie Methylen, Äthylen, Propylen, Butylen und dergleichen.

Die Polyamidketten können jede beliebige Grösse haben; sie haben aber üblicherweise Molekulargewichte von mindestens etwa 500 und vorzugsweise von mindestens etwa 1000.

Die aliphatischen Diole können durch Umsetzen von z.B. Propylenoxid, oder Äthylenoxid mit Glycolen, Glycerin, Pentaerythrit, Glucose und dergleichen erhalten werden. Geeignete Verbindungen sind einfache Diolen wie Äthylenglycol bis komplexe Polyole wie Poly-(ε-caprolacton)-diol. Beispiele sind Alkylenglycole, wie Diäthylenglycol, Triäthylenglycol, Tetraäthylenglycol, Tetramethylenglycol, Propylenglycol, Dipropylenglycol, Hexylenglycol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,3-Hexandiol, 1,5-Pentandiol, Butylenglycol, 1,4-Butandiol, Dicyclopentadienglycol und Heptaäthylenglycol; polymere Polyole wie Polyäthylenglycole, Polypropylenglycole, Polyoxypropylendiole und Polybutadienglycole, und eine grosse Zahl von Verbindungen, welche noch andere Substituenten als Hydroxylgruppen aufweisen, wie z.B. 2,4-Dichlorbutylenglycol.

Falls das Diol ein Polymer ist, so kann sein Molekulargewicht eine beliebige Grösse haben. Handelsübliche Polyole haben ein Molekulargewicht von 200 bis 5000, jedoch sind Polyole ausserhalb dieses Bereiches für die Erfindung ebenso brauchbar. Wenn das Diol ein Einzelmolekül mit zwei Hydroxylgruppen, wie Äthylenglycol, ist, so würde ein zweckmässiger Polyol-Abschnitt ein Molekulargewicht von mindestens 62 haben.

R kann eine beliebige zweiwertige Kohlenwasserstoffgruppe sein. Sie kann von Methan, Äthan, Propan, Hexan, Dodecan, Benzol, Toluol, Cyclohexan und dergleichen abgeleitet sein. R kann jede beliebige Grösse haben, es enthält aber vorzugsweise bis zu 20, insbesondere bis zu 8 Kohlenstoffatome. Die Kohlenwasserstoffgruppe R enthält vorzugsweise ein Maximum von 8 bis 10 Kohlenstoffatomen. Beispiele für zweckmässige R-Gruppen sind Phenylen, Biphenylen, Methylen, Hexylen, Tolylen und analoge Kohlenwasserstoffgruppen.

Das die oben erwähnten Einheiten enthaltende Terpolymer kann eine Anzahl verschiedener Strukturen haben, welche von den Verfahrensbedingungen und den relativen Verhältnissen der Reaktionskomponenten im Reaktionssystem abhängig sind. Es können Polymere hergestellt werden mit relativ kurzen Polyamidketten, die mit gleich kurzen Abschnitten von Polyol-Einheiten über die beschriebenen Dicarbonsäure-Einheiten vereinigt sind. Oder es können grosse Abschnitte einer der Einheiten mit einer grösseren Zahl von relativ kleineren Abschnitten einer anderen Einheit verbunden sein, oder Abschnitte verschiedener Grösse aus der Lactam- und der Polyol-Einheit können durch die Dicarbonsäureabschnitte kombiniert sein, um hoch zufällige Terpolymere zu bilden.

Eine andere Form von erfindungsgemäss erhältlichen Terpolymeren sind Block-Polymere, bei denen mässig grosse Blökke oder Abschnitte aus der Lactam- und der Polyol-Einheit in der Polymerkette abwechselnd angeordnet und durch die oben beschriebenen Dicabonsäure-Einheiten vereinigt sind. Wenn die Dicarbonsäure-Einheiten zur Vereinfachung als Bestandteil entweder des Lactam- oder des Polyol-Blockes betrachtet werden, dann können die Block-Polymeren als aus zwei mit A und B bezeichneten, abwechselnden Blöcken bestehend definiert werden, statt anhand von komplizierten Mustern von mit A, B und C bezeichneten Blöcken. Die erfindungsgemäss hergestellten Block-Polymeren können drei allgemeine, strukturelle Konfigurationen (AB, ABA und ein sich wiederholendes Muster von AB-Abschnitten) haben. Bei einer allgemeinen Kennzeichnung eines erfindungsgemäss hergestellten Block-Polymers als AB, ABA oder sich wiederholendes AB sollte man berücksichtigen, dass die exakte strukturelle Konfiguration von der allgemeinen Kennzeichnung etwas abweichen kann. Zur Erläuterung könnte eine theoretische Formel für ein Lactam-Polyol-Block-Terpolymer vom sich wiederholenden AB-Typ die folgende sein:

$$R'O-[(COYNH)_{x_1}-(CORCO)_y-(NHYCO)_{x_2}-(OZ)_n-O]_w-(CORCO)_y-(NHYCO)_{x_3}-OR'$$

worin n die obige Bedeutung hat und w, x_1, x_2, x_3 und y ganze Zahlen mit einem Wert von mehr als 1 sind.

Wenn beispielsweise Y eine geradkettige Alkylengruppe, Z eine Äthylengruppe ($-CH_2CH_2-$) und R Phenylen sind, wäre das Terpolymer eine Caprolactam-Äthylenglycol-Polymer, dessen Caprolactam-Abschnitte miteinander und mit den Äthylenglycol-Abschnitten durch Terephthaloyl-Bindungen verknüpft sind. Andere Lactam-Polyol-Polymere vom AB-, ABA- oder sich wiederholenden AB-Tap werden für den Fachmann aus dem hier Erschlossenen sofort erkennbar.

Wenn die erfindungsgemäss hergestellten Terpolymere vom ABA-Typ sind, bei dem ein Block des einen Typs zwischen zwei Blöcken des anderen Typs angeordnet ist, so kann das Polymer entweder ein Polyol-Lactam-Polyol oder ein Lactam-Polyol-Lactam sein. Von den beiden Arten wird der letztere Typ bevorzugt. Die Polyol- und Lactam-Blöcke sind dabei jeweils durch Dicarbonsäure-Einheiten verknüpft.

Wenn das Terpolymer ein Block-Polymer ist, so können die Polyol-Blöcke sowie die Polylactam-Blöcke beliebige Grösse haben; sie haben üblicherweise Molekulargewichte von mindestens 500, vorzugsweise mindestens etwa 1000. Das Verhältnis von Anzahl der Lactam-Blöcke zu Anzahl der Polyol-Blöcke kann ebenfalls variieren. Weil die Block-Polymere jedem der mit AB, ABA oder sich wiederholendes AB bezeichneten Typen entsprechen können, kann das Verhältnis der Lactam-Blöcke zu den Polyol-Blöcken von 2:1 über 1:1 bis 1:2 variieren. Mischungen von zwei oder mehr Block-Polymeren mit verschiedenen Verhältnissen der Lactam- und Polyol-Blöcke gibt Verhältnisse der Polymer-Blöcke, die zwischen den oben angegebenen liegen.

In der obigen theoretischen Formel für ein Lactam-Polyol-Block-Terpolymer ist die Dicarbonsäure-Verknüpfung als zwischen zwei Lactam-Blöcken sowie zwischen einem Polyäther-Block und einem Lactam-Block angeordnet dargestellt. In der Praxis werden die Dicarbonsäure-Bindungen gelegentlich auch zwischen zwei Polyol-Blöcken angeordnet sein. Es sollte ausserdem noch bemerkt werden, dass die Dicarbonsäure-Bindungen nicht unbedingt immer zwischen Lactam- und Polyol-Blöcken angeordnet sein müssen, weil die notwendige Bindung auch in Form einer Ester-Bindung durch das Sauerstoffatom des Polyäther-Blockes und der Carbonylgruppe eines Polylactam-Abschnitts vorliegen kann.

Es folgt eine allgemeine Charakterisierung des nach dem erfindungsgemässen Verfahren erzeugten Lactam-Polyol-Polyacyllactam-Terpolymers. Zur Erläuterung hat das Lactam-Polyol-Polyacyllactam- oder Lactam-Polyol-Acylpolylactam-Perpolymer die allgemeine Formel:

$$R'O\text{–}[(COYNH)_{x_1}\text{–}(CORCO)_y\text{–}(NHYCO)_{x_2}\text{–}(OZ)_n\text{–}O]_w\text{–}(COYNH)_{x_3}\text{–}(CORCO)_y\text{–}(NHYCO)_{x_4}\text{–}OR$$

worin n, w, x_1, x_2, x_3 und y die obige Bedeutungen haben und x_4 ebenfalls eine ganze Zahl mit einem Wert von mehr als 1 ist.

Wie erwähnt, sind die erfindungsgemäss hergestellten Terpolymere durch das Vorhandensein von Ester- und Amidbindungen zwischen den Einheiten bzw. Polyamidketten gekennzeichnet. Die Lactam-Einheit entspricht z.B. der Formel:

$$\text{–CO–}(CH_2)_5\text{–NH–}$$

während die Polyamidkette z.B. die Formel:

$$\text{–}[CO\text{–}(CH_2)_5\text{–}NH]_x\text{–}$$

hat.

Das Molekulargewicht der Terpolymere kann von einem Zahlenmittel-Molekulargewicht von nur wenigen Tausenden bis zu einer Million oder mehr variieren. Für thermoplastische, unvernetzte Polymere liegt ein bevorzugter Bereich zwischen etwa 10 000 bis 20 000 und etwa 100 000 bis 200 000. Wenn die Polymere vernetzt sind, so kann das Molekulargewicht viel höher sein und im Bereich von 100 000 bis zu einigen Millionen liegen.

Wenn Block-Polymere gebildet werden, so ist das Molekulargewicht der Polyol-Blöcke ein wichtiger Faktor bei der Auswahl bevorzugter Terpolymere. Polyol-Blöcke mit einem Molekulargewicht von etwa 500 oder 600 oder mehr haben im allgemeinen die Tendenz, besonders gute Tieftemperatureigenschaften zu liefern. Dieser niedrigere Molekulargewichtswert für die Polyol-Blöcke ist insofern einigen Variationen unterworfen, als Tieftemperatureigenschaften auch durch den Blockpolymerisationsgrad, den Typ des Block-Polymers, d.h. AB, ABA oder sich wiederholendes AB, das Verhältnis des Lactam-Gehalts zum Polyol-Gehalt und das im jeweiligen Polymer vorhandene, spezielle Lactam oder Polyol bestimmt werden. Polyol-Einheiten mit einem Molekulargewicht von mindestens 62 können ebenso Bestandteil des Terpolymers sein wie Polyol-Blöcke mit einem Molekulargewicht von 500 bis 600 oder mehr. Äthylenglycol als Polyol-Einheit ergibt beispielsweise ein Terpolymer mit verbesserter Zugdehnung und Schlagfestigkeit. Die bevorzugten Polyol-Blöcke haben ein maximales Zahlenmittel-Molekulargewicht von etwa 6000, vorzugsweise etwa 4000. Oberhalb dieser Werte tendieren die Polyol-Blöcke dazu, infolge Ungesättigtheit eine reduzierte Hydroxylfunktionalität auszuüben, wodurch der Einbau des Polyols in das Terpolymer schwieriger wird.

Die erfindungsgemäss hergestellten Terpolymere haben einen weiten Bereich von Eigenschaften, welche angepasst werden können, damit die Terpolymere für einen speziellen Endzweck besonders geeignet sind. Ausser der Vernetzung und der Anpassung der Polymerstruktur und des Molekulargewichts der Polymer-Blöcke können auch andere Mittel zur Veränderung der Eigenschaften der Polymere angewendet werden. Die Kristallinität der Polymere, welche in den Polyamidketten der Terpolymere vorhanden sein kann, lässt sich durch Veränderung der Polymerisationstemperatur erhöhen oder verringern. Weil jegliche Kristallinität in den Terpolymeren weitgehendst in den Polyamidketten vorhanden ist, kann eine Veränderung des Lactam-Gehalts des Polymers auch eine Veränderung der Kristallinität verursachen. Terpolymere mit relativ hoher Kristallinität haben die Tendenz, feste, steife Polymere zu sein, während diejenigen mit geringer oder keiner Kristallinität eine elastischere Beschaffenheit haben.

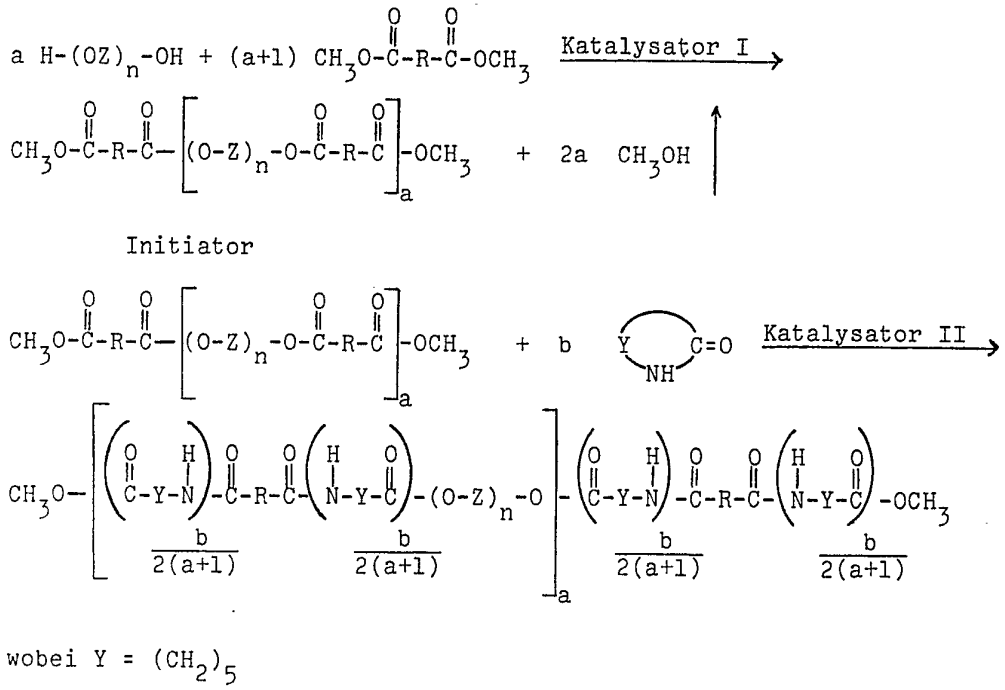
Wie erwähnt, kann auch die Art des Lactams, Polyols und Dicarbonsäureesters die Eigenschaften des fertigen Polymers beeinflussen. Polyäthylenglycol-Einheiten haben beispielsweise die Tendenz zur Erzeugung von Terpolymeren mit einem hohen Wasserabsorptionsvermögen, während Polypropylenglycol- oder Polytetramethylenglycol-Einheiten Terpolymere mit vergleichsweise niedrigem Wasserabsorptionsvermögen liefern. Als weiteres Beispiel liefern Caprolactam-Einheiten im Terpolymer stärkere und steifere Terpolymere als die homologen Terpolymere, die Einheiten eines höheren Lactams, wie z.B. Capryllactam oder Dodecanollactam, enthalten.

Im Hinblick auf alle erwähnten, für die Modifizierung und Anpassung der Eigenschaften der Terpolymere zur Verfügung stehenden Möglichkeiten ist es klar, dass die Terpolymere für eine grosse Zahl von Endzwecken verwendet werden können. Einer dieser Endzwecke ist eine Textilfaser. Über den ganzen Bereich der Verhältnisse der Komponenten, von Polymeren mit sehr wenig Polyäther-Gehalt bis zu jenen mit einem hohen Polyäthergehalt, haben die Terpolymere Eigenschaften, die sie nützlich als Textilfasern machen. Die Terpolymere können nicht nur als einziger Bestandteil einer zusammengesetzten oder konjugierten Faser sein. Es wird angenommen, dass konjugierte Fasern aus Nylon und dem Terpolymer für eine Anzahl von Textilanwendungen und für andere Anwendungen besonders nützlich sind. Andere textile Anwendungen für die Terpolymere umfassen deren Verwendung in der Fabrikation von Vliesen und von Fasern mit hoher Reprise. Die Terpolymere können auch, entweder während oder nach ihrer Polymerisation, zu geschäumten Artikeln verarbeitet werden. Es können steife oder flexible Schaumprodukte erzeugt werden. Wegen ihrer Herstel-

lung direkt aus den monomeren Komponenten können die Terpolymere in grosser Form, wie z.B. als Möbel, Möbelteile und Autoteile, hergestellt werden. Die Terpolymere können auch in Form von Giessharzen produziert werden, die anschliessend durch Spritzgiessen, Extrudieren, thermisches Verformen oder eine andere Methode verformt werden können, um Produkte jeder beliebigen Form zu geben. Die stärker elastomeren Terpolymere können in der Fabrikation von Autoreifen und Reifenteilen verwendet werden. Die Terpolymere können auch mit Füllstoffen, Fasern, Pigmenten, Farbstoffen, Stabilisatoren, Weichmachern, Flammschutzmitteln und anderen Modifizierungsmitteln versehen werden, um ihre Eigenschaften zu ändern und dadurch den Rahmen ihrer Anwendbarkeit sogar noch zu vergrössern. Eine dieser Modifizierungen umfasst die Verstärkung des Terpolymers mit Füllstoffen und Fasern, die mit einem Kupplungsmittel behandelt worden waren, um die Bindung des Füllstoffes und der Fasern an die Polymermoleküle zu stärken. Es wurde eine grosse Zahl von Organosilanverbindungen gefunden, welche fähig sind, diese Aufgabe zu lösen und die Adhäsion zwischen Polymer und Füllstoff oder Faser zu verbessern. Beispiele für geeignete Organosilankuppler zur Verwendung in den Terpolymeren sind 3-Aminopropyltriäthoxysilan, Glycidoxypropyltrimethoxysilan und N-Trimethoxysilylpropyl-N-β-aminoäthylamin. Bevorzugte Füllstoffe und Füllfasern sind Quarz, Wollastonit, Feldspat, calcinierte Kaolinerde, Glasfasern, sowie andere Hochleistungsfasern, wie Graphit-, Bor-, Stahlfasern und dergleichen. Die Konzentration der Füllstoffe und Füllfasern kann von sehr geringen Mengen, wie 1 und 2 Volumenprozent, bis 70 oder 80 Volumenprozent oder mehr variieren.

Die Bildung des Initiators kann in Gegenwart des Lactams als Reaktionslösungsmittel erfolgen.

Zur Erläuterung wird eine theoretische Formel für das Terpolymer, als Ergebnis der folgenden schematischen Formulierung eines typischen Verfahrens gemäss der Erfindung dargestellt:



In diesen Formeln sind a und b ganze Zahlen mit einem Wert von mindestens 1.

Die Initiatoren können durch Umesterung des Dicarbonsäureesters mit dem aliphatischen Diol erzeugt werden. R^1 kann beispielsweise Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, 2-Äthylhexyl und dergleichen bedeuten. Die Dicarbonsäure kann beispielsweise Terephthalsäure, Isophthalsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure usw. sein. Spezifische Dicarbonsäuredialkylester sind beispielsweise Dialkylaryloate, wie Dimethylterephthalat und Dimethylisoterephthalat; und Dialkylalkanoate, wie Diäthylsebacat, Dibutyladipat, Diäthyloxalat und dergleichen.

Die als Katalysator I bezeichneten Katalysatoren können Umesterungs-Prepolymer-Katalysatoren, z.B. Alkalimetalle und Erdalkalimetalle, Zink, Cadmium, Mangan, Eisen, Nickel, Cobalt, Zinn, Lanthan, Blei, Wismuth oder Kombinationen davon; Salze, wie Calcium-, Mangan-, Cobalt- oder Zinkacetat, Lithiumhydrid, Natriumalkoholate, Zinksuccinat oder Zinkacetylacetonat; Oxide, wie Bleioxid (PbO), Antimonoxid (Sb_2O_3) oder Germaniumoxid (GeO_2), Magnesiummethylat und Kombinationen, wie Antimontrioxid/Manganacetat oder Antimontrioxid/Titandioxid, sein. Andere geeignete Katalysatoren sind Caprolactam-Magnesiumbromid und ausgewählte Grignard-Reagenzien, z.B. Äthylmagnesiumbromid. Der Katalysator kann in Mengen von etwa 0,005 bis etwa 0,2 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 0,01 bis etwa 0,10 Gewichtsprozent, auf die Dicarbonsäureestermenge bezogen, verwendet werden.

Die Polymerisationstemperaturen können vom Schmelzpunkt des Lactams oder niedriger bis zum Schmelzpunkt des resultierenden Polymers oder höher variieren. Je nach den Reaktionspartnern, die verwendet werden, können diese Temperaturen im Bereiche von 70 bis 230 °C oder höher liegen. Bevorzugte Polymerisationstemperaturen sind etwa 90 bis 190 °C und vorzugsweise etwa 120 bis 180 °C für Caprolactam-Terpolymere. Auf diese Weise erhält man die gewünschte Polymerisation zu einem Terpolymer mit hoher Reissfestigkeit und hohem Modul.

Die zur vollständigen Polymerisation notwendige Zeit kann in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur und den im Polymerisationsverfahren verwendeten Reaktionspartnern beträchtlich variieren. Die Polymerisationszeiten betragen mindestens etwa 1 Minute, vorzugsweise 1 bis 30 Minuten. Im allgemeinen werden für die meisten Polymerisationssysteme Polymerisationszeiten von 1 bis 30 Minuten vorgezogen.

Das in der Polymerisation verwendete Lactam-Monomer,

der Dicarbonsäureester und das Polyol sind oben im ausführlichen Detail beschrieben worden. Der hier nützliche Lactam-Polymerisationskatalysator (Katalysator II) umfasst jene Klasse von Verbindungen, die üblicherweise als geeignete basische Katalysatoren für die wasserfreie Polymerisation von Lactamen bekannt sind. Im allgemeinen sind alle Alkali- oder Erdalkalimetalle wirksame Katalysatoren, entweder in der metallischen Form oder in Form von Hydriden, Halogenhydriden, Alkylhalogeniden, Oxiden, Hydroxiden, Carbonaten und dergleichen.

Ebenso nützlich sind eine Anzahl metallorganischer Verbindungen der oben erwähnten Metalle, wie Metallalkyle, Metallphenyle, Metallamide und dergleichen. Beispiele sind Natriumhydrid, Kaliumhydrid, Lithiumoxid, Äthylmagnesiumbromid, Calciumfluorhydrid, Strontiumcarbonat, Bariumhydroxid, Methylnatrium, Butyllithium, Kaliumphenyl, Diphenylbarium, Natriumamid und Diäthylmagnesium. Alle vorgenannten Verbindungen reagieren mit dem Lactam-Monomer, um das Metall-Lactam- zu bilden, welches der aktive Katalysator im Lactam-Polymerisationsmechanismus ist. Der Metall-Lactam-Katalysator kann deshalb durch Umsetzung eines der oben genannten Metalle oder einer Metallverbindung mit dem Lactam-Monomer im Polymerisationsmedium in situ oder durch vorherige Umsetzung des Metalls oder der Metallverbindung mit einer stöchiometrischen Quantität des Lactam-Monomers gebildet werden. Beispiele für Metall-Lactam-Katalysatoren sind Natrium-Caprolactam, Magnesium-Caprolactam, Brommagnesium-Pyrrolidinon und Chlorcalcium-Caprolactam. Die Katalysatorkonzentration kann von einem Bruchteil eines Molprozents bis zu 15 oder 20 oder mehr Molprozent des zu polymerisierenden Lactam-Monomers variieren.

Die Menge der zur Herstellung der Terpolymers verwendeten Dicarbonsäureester hängt von den Mengen des verwendeten Lactams und Polyols ab. Für bevorzugte Polymerisationen ist es erwünscht, dass der Dicarbonsäureester in Mengen von 100 bis etwa 500, vorzugsweise von etwa 100 bis 200 Äquivalentprozenten des Polyols vorliegt. Wenn der Dicarbonsäureester in einer geringeren Menge als einer dem Polyol molekular äquivalenten Menge vorhanden ist, erfolgt zwar die Bildung eines Initiators, aber die anschliessende Lactam-Polymerisation verläuft sehr langsam. In den bevorzugten Polymerisationssystemen, in denen die Dicarbonsäureester-Konzentration die dem Polyol stöchiometrisch äquivalente Menge übersteigt, kann der Überschuss 0,01 bis etwa 30 oder mehr Molprozent des Lactam-Monomers betragen. Ein bevorzugter Bereich sind etwa 0,1 bis etwa 10 Molprozent, auf das Lactam-Monomer bezogen.

Das Lactam und Polyol können in jedem relativen Verhältnis von 99 Teilen der einen Komponente zu 1 Teil der anderen vorhanden sein. Das bevorzugte Verhältnis der beiden Komponenten hängt vom vorgesehenen Verwendungszweck des fertigen Terpolymers ab. Für Endverwendungen, die ein festes, steifes Material verlangen, sollte der Lactam-Gehalt des Polymerisierbaren Mediums relativ hoch sein, wie z.B. 60 oder 80 oder sogar 90% oder mehr Lactam. Für andere Verwendungen, wo elastomere Eigenschaften, wie hohe Dehnung, oder Wasserabsorption erwünscht sind, können die relativen Verhältnisse der beiden Monomere umgekehrt sein, so dass das polymerisierbare Medium 60 oder 80 oder 90% oder mehr Polyol enthalten wird. Wo Wasserabsorption gewünscht wird, kann Polyäthylenglycol als hauptsächliche Polyol-Verbindung verwendet werden. Polymere mit einem Gehalt von ungefähr gleichen Mengen an Lactam und Polyol werden wegen der vorteilhaften Kombination von Eigenschaften, die mit solchen Polymeren erzielt wird, für recht viele Verwendungen vorgezogen.

Beispiel 1

Es werden drei Terpolymere hergestellt unter Verwendung der in Tabelle 1 aufgeführten Bestandteile. In jedem der aufgeführten Verfahren, wurde das polymere Polyol im Vakuum während 30 min auf 125–180 °C erhitzt zum Trocknen. Der Umesterungs-Prepolymer-Katalysator und DMT wurden zugegeben und die Mischung unter Stickstoff bei 200 °C gerührt. Zwischendurch wurde ein leichter Stickstoffstrom durch den Reaktor gelassen, um entweichendes Methanol zu entfernen. Nach 40 min Reaktionszeit wurde die Mischung während 5–10 min evakuiert. Zum resultierenden Prepolymer wurde Caprolactam und «Santowhite» Pulver gegeben. Die Temperatur der resultierenden Prepolymer-Caprolactam-Lösung wurde auf 160 °C eingestellt und Grignard-Reagenz zugegeben. Die Mischung wurde während 2–3 min evakuiert, um Äther und Äthan zu entfernen. Das Vakuum wurde durch Stickstoff aufgehoben und die katalysierte Prepolymer-Lösung in eine senkrechte Form von 25,4×25,4×0,32 cm gegossen, welche auf 160 °C erhitzt worden war. Nach 1 h wurde die Form geöffnet und die Probe entnommen. Die Zugfestigkeitseigenschaften der resultierenden Terpolymere sind in der Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 1

	Prepolymer-Katalysator		verwendetes	Glycol	DMT[4]	Caprolactam	SW P[5]	Grignard[6]
Verfahren	Typ	Menge	Verbindung	g	g	g	g	ml
A	Magnesiumacetat[1] Tetraisopropylorthotitanat	0,4 ml	Polymeg[3] 2000	117	15,5	273	2	5
B	Tetrabutylorthotitanat	0,063 ml	Carbowax[7] 4000	90	7,0	205	1,5	5
C	Zinkacetat	0,2 g	Carbowax[7] 4000	90	7,7	205	1,5	5

1 0,1 molar in Methanol
2 0,8 molar in 2-Propanol
3 Polytetramethylenglycol
4 Dimethylterephthalat
5 «Santowhite» Pulver
6 Äthylmagnesium
7 Polyäthylenglycol

Tabelle 2

Terpolymer	Reissfestigkeit kg/cm²	Bruchdehnung %	Modul kg/cm²
A – 30% PTMG	458,2	720	3303
B – 30% PEG	492,0	520	4006
C – 30% PEG	477,9	550	7098

Beispiel 2

Fünf Polyäthylenglycol-Terpolymere wurden aus in Caprolactam-Lösung gebildeten Polyester-Prepolymere hergestellt. Die Menge der Bestandteile und die verschiedenen Umesterungskatalysatoren sind in der Tabelle 3 aufgeführt.

In jedem der aufgeführten Verfahren, wurden das polymere Glycol, Caprolactam und «Santowhite»-Pulver im Vakuum er-

hitzt, um 25 ml Caprolactam abzudestillieren. (In den Verfahren F und G wurden Cadmiumacetat-Dihydrat und Zinkacetat-Dihydrat vor der Caprolactam-Destillation zugesetzt. In den übrigen Verfahren wurde der Umesterungskatalysator nach der Caprolactam-Destillation zugesetzt).

Nach der Anfangsdestillation des Caprolactams wurde ein Rückflusskühler an der Reaktionsflasche befestigt und unter Vakuum gesetzt, wobei der Kühlerausgang in einen mit Trokkeneis gekühlten Behälter mündete. Das DMT und der Umesterungskatalysator wurden zugegeben und der Reaktor evakuiert, um Caprolactam bei 100–140 °C zu destillieren. Das Fortschreiten der Reaktion wurde durch messen des entwichenen Methanols verfolgt. Nachdem die Methanolentwicklung aufhörte, wurde die Temperatur der Mischung auf 130 °C eingestellt und 5 ml Grignard-Reagenz-Katalysator zugegeben. Die Reaktionsflasche wurde während 2 min evakuiert, um Äther und Äthan zu entfernen, und das Vakuum wurde durch eine Stickstoffatmosphäre aufgehoben. Die katalysierte Mischung wurde in eine auf 160 °C geheizte Form, wie im Beispiel 1 beschrieben, gebracht. Nach 1 h wurde die Form geöffnet und die Probe entnommen. Die Zugfestigkeitseigenschaften sind in der Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 3

I	Reaktionskomponenten	g
	«Carbowax 4000»[1]	90
	Caprolactam	229
	«Santowhite»-Pulver	1,5
	DMT[2]	7,7
II	Umesterungskatalysatoren	
	Terpolymer D	Grignard[3] 0,6 ml
	Terpolymer E	Aluminiumisopropoxid 0,2 g
	Terpolymer F	Cadmiumacetat 0,26 g
	Terpolymer G	Zinkacetat 0,22 g
	Terpolymer H	Magnesiummethoxid[4] 0,9 ml
III	Copolymerisationskatalysator – Grignard[3] 5 ml	

[1] Poyläthylenglycol
[2] Dimethylterephthalat
[3] Äthylmagnesiumbromid – 3 molar in Diäthyläther
[4] 1 molar in Methanol

Tabelle 4

Terpolymer	Zugfestigkeit Kraft kg/cm²	Zugfestigkeit Dehnung %	Reissfestigkeit Kraft kg/cm²	Reissfestigkeit Bruchdehnung %	Modul kg/cm²
D			435,7	507	5904
E	260,0	15	414,6	470	4385
F	260,0	25	435,7	497	4779
G	267,1	20	428,7	477	5482
H	260,0	25	456,8	518	6430

Beispiel 3

Verschiedene Terpolymere wurden unterVerwendung von verschiedenen Arten und Mengen von Glycolen hergestellt. Die Terpolymere wurden unter Verwendung der in der Tabelle 5 aufgeführten Quantitäten und Bestandteile hergestellt. Die Umesterungsreaktion und die Copolymerisation mit Caprolactam wurden gemäss der im Beispiel 2 beschriebenen Prozeduren laufen gelassen. Die Zugfestigkeitseigenschaften der resultierenden Terpolymere sind in der Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 5

Verf.	Glycol	im Copolymer %	Prepolymerkatalysator	ml	Glycol g	DMT[1] g	Caprolactam Charge g	Caprolactam Dest. g	Stabilisator	g	Grignard[2] ml
I	Polymeg[3] 2000	30	Grignard[2]	0,6	90	10,2	227	25	SWP[4]	1,5	5
J	Polymeg[3] 2000	50	$Mg(OCH_3)_2$[5]	1,0	150	16,0	164	25	Flectol-H	1,5	4,5
K	Polymeg 1000	30	Grignard	0,6	90	19,6	221	25	SWP	1,5	5,0
L	Polymeg 1000	40	Grignard	0,6	120	24,5	188	25	SWP	1,5	5,0
M	Polymeg 650	30	Grignard	0,6	90	28,0	216	25	SWP	1,5	5,0
N	Polymeg 650	40	Grignard	0,6	120	36,8	155	25	SWP	1,5	5,0
O	Polymeg 1000 Butandiol	21 6	Grignard	0,6	62,5 17,1	50,2	196,3	25	SWP	1,5	5,0
P	Polyglycol[6]E6000	50	$Mg(OCH_3)_2$	1,0	150	5,0	171	25	Flectol-H	1,5	5,0
Q	Polyglycol E1450	50	Zinkacetat	5,0g	1500	220,2	1446	100	Flectol-H	1,5	35,0
R	Niax PCP-0240[7]	30	$Mg(OCH_3)_2$	1,0	90	10,8	227	25	Flectol-H	1,5	5,0
S	Niax PCP-0240[7]	40	$Mg(OCH_3)_2$	1,0	120	13,7	195	25	Flectol-H	1,5	5,0
T	Polymeg 2000 Niax PCP 0240	30 5	$Mg(OCH_3)_2$	11,0	900 150	109,6	1975	100	DNPD[8]	6,0	50,0
U	Polymeg 2000 Niax PCP 0240	30 10	$Mg(OCH_3)_2$	13,0	900 300	124,3	1814	100	DNPD[8]	6,0	50,0
V	Polymeg 2000 Niax PCP 0240	30 15	$Mg(OCH_3)_2$	14,0	900 450	139,0	1655	100	DNPD[8]	6,0	50,0
W	Voranol 2000[9]	30	Grignard	0,6	90	7,7	229	25	SWP	1,5	5,0
X	Voranol 2000[9]	50	$Mg(OCH_3)_2$	0,9	150	15,3	164	25	SWP	1,5	5,0

[1] Dimethylterephthalat
[2] Ethylmagnesiumbromid – 3 molar in Diäthyläther
[3] Polytetramethylenglycol
[4] Santowhite Pulver
[5] Magnesiummethoxid – 1 molar in Methanol
[6] Polyäthylenglycol
[7] Polycaprolactondiol
[8] N.N'-dl-2-Naphthyl-p-phenylendiamin
[9] Polypropylenglycol

Tabelle

Terpolymer	Kraft kg/cm²	Dehnung %	Kraft kg/cm²	Bruchdehnung %	Modul kg/cm²
I – 30% PTMG 2000	323	50	687	533	6285
J – 50% PTMG 2000			341	773	1828
K – 30% PTMG 1000	330	60	420	533	5821
L – 40% PTMG 1000			365	776	1807
M – 30% PTMG 650			411	685	2692
N – 40% PTMG 650			218	754	1083
O – 21% PTMG 1000 6% Butandiol			191	156	457
P – 50% PEG 6000	229	14	309	588	4288
Q – 50% PEG 1450			160	250*	
R – 30% Polycaprolacton	190	29	499	715	2812
S – 40% Polycaprolacton	162	60	281	650	1912
T – 30% PTMG 2000 5% Polycaprolacton			485	470*	
U – 30% PTMG 2000 10% Polycaprolacton			366	473*	
V – 30% PTMG 2000 15% Polycaprolacton			352	530*	
W – 30% PPG			337	340	5821
X – 50% PPG			224	482	2025

* Bruchdehnung für extrudierte Garne

Zwei Terpolymere wurden aus Polyester, welcher aus einem aliphatischen Dicarbonsäuredialkylester unter Verwendung der in der folgenden Tabelle aufgeführten Quantitäten und Bestandteile synthetisiert wurde, hergestellt.

Tabelle 7

Terpolymer-Verfahren Glycol verwendet Reaktionskomponenten	Y Polymeg[1] 2000	Z Polymeg[1] 1000
g Glycol	90	90
g Santowhite Pulver	1,5	1,5
g Caprolactam eingesetzt	225	218
g Caprolactam destilliert	25	25
g Diäthylsebacinat	13,2	24,5
ml $Mg(OCH_3)_2$[2]	0,9	1,0
ml Grignard[3]	5,0	5,0

1 Polytetramethylenglycol
2 1 molar in Methanol
3 Äthylmagnesiumbromid – 3 molar in Diäthyläther

Die Terpolymere wurden gemäss der im Beispiel 2 beschriebenen Prozedur hergestellt. Die Zugfestigkeitseigenschaften sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 8

Terpolymer	Reissfestigkeit kg/cm²	Bruchdehnung %	Modul kg/cm²
Y – 30% PTMG 2000	506	575	5722
Z – 30% PTMG 1000	394	516	4415

Das folgende Beispiel 5 ist ein berechnetes Beispiel eines voraussagbaren vernetzten Terpolymers, das nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellt werden könnte.

Beispiel 5

Ein vernetztes Terpolymer wird unter Verwendung der in der Tabelle aufgeführten Quantitäten und Bestandteile hergestellt.

Tabelle 9

Reaktionskomponenten	Menge
Polymeg[1] 2000	90 g
Caprolactam	214 g
Santowhite Pulver	1,5 g
Dimethylterephthalat	6,9 g
$Mg(OCH_3)_2$[2]	1,0 ml
Trimesoyl-tris-caprolactam	3,2 g
BMC[3]	23 ml

1 Polytetramethylenglycol
2 1 molar in Methanol
3 Brommagnesiumcaprolactam – 0,4 molar in Caprolactam.

Das Caprolactam, Polymeg 2000 und Santowhite Pulver werden im Vakuum erhitzt, um 25 g Caprolactam abzudestillieren, um die Mischung zu trocknen. Am Reaktor wird ein Rückflusskühler befestigt, dessen Auslass in einen mit Trockeneis gekühlten Behälter mündet. Dimethylterephthalat und $Mg(OCH_3)_2$ werden zur Mischung gegeben und der Reaktor evakuiert, um das Caprolactam zum Rückfluss zu bringen. Das Fortschreiten der Umesterungsreaktion wird durch messen des sich entwickelnden, und im durch Trockeneis gekühlten Behälter sich sammelnden Methanols verfolgt. Wenn die Methanol-Entwicklung aufhört, wird das Vakuum mit Stickstoff aufgehoben und 0,5 ml Wasser für die Zerstörung des Magnesium-Methoxid-Katalysators zugegeben. Der Rückflusskühler wird durch einen Destillationskopf ersetzt und die Mischung wieder evakuiert, um 10 ml Caprolactam für die Trocknung der Mischung abzudestillieren. Trimesoyl-tris-caprolactam wird zugegeben und gelöst und die Mischung auf 100 °C gekühlt. Die Mischung wird in eine vertikale Form (wie im Beispiel 1 beschrieben) gegossen, welche auf 100 °C erhitzt worden war. Die Mischung wird mittels Dosierpumpe gegossen. Der BMC-Katalysator wird mit Hilfe einer zweiten Dosierpumpe in den Strom eingespritzt und die Ströme werden mittels eines statischen Mischers Kenics gemischt. Nachdem der Guss beendet ist, wird die Form innerhalb 15 min auf 160 °C erhitzt und während weiteren 45 min bei dieser Temperatur gehalten, worauf die Form geöffnet und die Probe entfernt wird.