



CH 684 756 A5



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 684 756 A5

⑤① Int. Cl.⁵: C 08 J 5/00
C 08 G 69/26

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

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑳ Gesuchsnummer: 3956/92

㉗ Inhaber:
Ems-Inventa AG, Zürich, Zustelladresse,
Domat/Ems

㉔ Anmeldungsdatum: 24.12.1992

㉔ Patent erteilt: 15.12.1994

㉔ Patentschrift
veröffentlicht: 15.12.1994

㉗ Erfinder:
Dalla Torre, Hans, Dr. phil., Domat/Ems
Hewel, Manfred, Dr. rer. nat., Rodels

⑤④ Formkörper aus transparenten Copolyamiden.

⑤⑦ Die Formkörper aus transparenten Copolyamiden, die aus statistisch verteilten langkettigen Monomeren mit 9 bis 12 C-Atomen und solchen für teilaromatische Polyamide aufgebaut sind, zeichnen sich auch im konditionierten Zustand durch Steifheit, Festigkeit und hohe Zähigkeit, sowie hervorragende Lösungsmittelbeständigkeit aus.



CH 684 756 A5

Beschreibung

Die Erfindung betrifft thermoplastische Formkörper aus transparenten Copolyamiden mit langkettigen Monomerbausteinen. Sie betrifft insbesondere Copolyamide, die neben ihrer ausgezeichneten Transparenz eine besonders hohe Zähigkeit, eine hervorragende Lösungsmittel-Beständigkeit und eine sehr geringe Wasseraufnahme aufweisen.

Die erfindungsgemässen Formkörper finden Verwendung als Hohlkörper, Platten, Stangen, Rohre, Überzüge, Folien oder Fasern, so z.B. als Schutz- oder Abdeckteile bzw. als Leitungen in Apparaten und Instrumenten, in Geräten und Leitungssystemen, als Druckbehälter für Flüssigkeiten und Gase, als scheuer- und schlagfeste Überzüge oder Verkleidungen von Bedarfs- und Sportgeräten oder als mechanisch beständige Bauteile für medizinische und modische Artikel oder solche für den Lebensmittelgebrauch sowie als Folien oder Fasern.

Die EP 313 436 betrifft transparente thermoplastische Polyamide, welche aus einem meist langkettigen Lactam, aus Terephthalsäure und/oder Isophthalsäure und einem meist substituierten cycloaliphatischen Diamin hergestellt werden. Diese Copolyamide sind relativ steif, besitzen eine hohe Wärmeformbeständigkeit, sind aber wenig zäh und lösungsmittelbeständig. Ausserdem weisen sie eine hohe Schmelzviskosität auf, welche die Verarbeitung erschwert.

Ein weiteres transparentes Copolyamid beschreibt die EP 423 472. Dieses Copolyamid besitzt gute Beständigkeit gegenüber Alkoholen und kochendem Wasser und wird aus Decamethyldiamin, Trimethylhexamethyldiamin, Dicycan und Terephthalsäure u/o Isophthalsäure polykondensiert. Auch dieses Copolyamid besitzt limitierte Anwendung wegen der ungenügenden Schlagzähigkeit vor allem bei tiefen Temperaturen und der verwendeten teuren Rohstoffe.

Im GB Patent GB 2 129 370 A wird eine Mehrschicht-Folie für Lebensmittelverpackungen beschrieben, deren eine Schicht aus Vinylalkohol-Copolymeren besteht und die andere als Deckschicht aus mehrheitlich aliphatischen Polyamiden, welche aus verschiedenen Monomeren wie Lactamen, langkettigen aliphatischen Dicarbonsäuren und/oder Terephthalsäure oder Isophthalsäure und aliphatischen Diaminen, bzw. Xylilendiamin hergestellt werden. Diese Polyamide sind zwar flexibel, aber teilkristallin, also nicht transparent, und eignen sich speziell für die Lebensmittelverpackung, denn sie besitzen eine gute Sauerstoffbarriere im Gegensatz zu Produkten auf Basis PA 12.

J 63 120 645 A beansprucht ein 3-Schicht-Laminat, bei welchem eine Schicht aus Polycarbonat gebildet wird und die andere aus einem teilkristallinen Polyamid, welches zu 100 bis 60% aus aliphatischen Diaminen und Terephthalsäure oder Isophthalsäure und bis zu 40% aus Lactamen oder aliphatischen Diaminen und aliphatischen Dicarbonsäuren hergestellt ist, das aufgrund der guten Barrierewirkung gegen Sauerstoff und Kohlensäure für Getränkeflaschen eingesetzt werden kann. Diese Produkte sind mehrheitlich aus Caprolactam und Hexamethyldiamin und Terephthalsäure oder Isophthalsäure aufgebaut und müssen die hohen Schmelzviskositäten des Polycarbonats aufweisen, um die erforderliche mechanische Festigkeit für Getränkeflaschen zu erreichen. Sie unterscheiden sich also ganz erheblich von den nachstehend beanspruchten transparenten Copolyamiden.

In J 62 290 725 A werden Hohlkörper für Verpackungen aus Polyamiden geschützt, welche zu 75–100% aus aliphatischen Diaminen, Isophthalsäure oder Terephthalsäure und zu 25–0% aus Lactamen oder aliphatischen Diaminen und aliphatischen Dicarbonsäuren polykondensiert werden. Die zur Anwendung kommenden Monomere Hexamethyldiamin, Terephthalsäure, Isophthalsäure und Caprolactam verleihen dem Polyamid gute Barriereigenschaften, jedoch ist die Migration der Monomeren störend, ausserdem zeigen die Produkte eine relativ hohe Feuchtigkeitsaufnahme.

Dasselbe gilt für J 62 143 969 A, welches blasgeformte, transparente Folien aus Polyamiden beansprucht, welche zu 10%–100% aus aliphatischen Diaminen, Isophthalsäuren oder Terephthalsäure bestehen und zu 90%–0% aus Polyamiden aus kurzkettigen Lactamen oder aliphatischen Diaminen oder aliphatischen Dicarbonsäuren.

Eine wichtige Forderung für amorphe hochtransparente Polyamide sind hohe Zähigkeit und Spannungsrisssbeständigkeit gegen wässrige und organische Lösungsmittel. Diese Eigenschaften sind bisher neben hoher Festigkeit und Steifheit nicht in befriedigendem Masse erreicht worden.

Es war daher Aufgabe dieser Erfindung, Formkörper aus transparentem Polyamid herzustellen, das einerseits besonders steif, fest und kälteschlagzäh ist, andererseits gute Lösungsmittelbeständigkeit aufweist und ausserdem infolge niedriger Wasseraufnahme geringfügige Änderungen der mechanischen Eigenschaften im konditionierten Zustand zeigt.

Die Aufgabe wurde durch Formkörper mit den kennzeichnenden Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst. Sie wurde besonders dadurch gelöst, dass die Formkörper aus einem Copolyamid bestehen, welches aus einer ausgewählten Kombination von langkettigen und kurzkettigen Monomeren polykondensiert wurde und dass sie einerseits gute Transparenz, andererseits genügende Steifheit, Festigkeit und hohe Zähigkeit aufweisen, die im konditionierten Zustand nur wenig ändern.

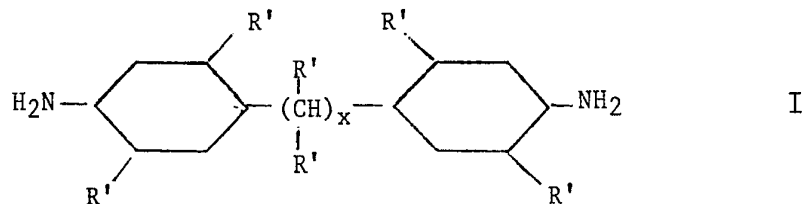
Bevorzugte Monomere der für die erfindungsgemässen Formkörper verwendeten Copolyamide sind einerseits langkettige C₉–C₁₂-Lactame wie z.B. Laurinlactam oder die entsprechenden ω -Aminocarbonsäuren wie z.B. ω -Aminolaurinsäure oder die Kombination von langkettigen Diaminen mit Dicarbonsäuren mit 9 bis 12 C-Atomen wie z.B. Dodecandiamin/Dodecandinsäure oder Dodecandiamin/Sabacinsäure.

re oder Dodecandiamin/C₃₆-Dimersäuren und andererseits Monomere für teilaromatische Polyamide in 4 bis 70 Gew.-Teilen, wobei mindestens ein Diamin

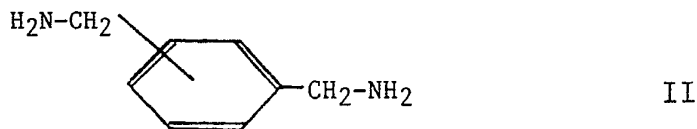
H₂N-R-NH₂,

in dem R ein geradkettiger oder verzweigter aliphatischer Rest mit 2 bis 12 C-Atomen oder ein araliphatischer Rest mit 7 bis 10 C-Atomen oder ein cycloaliphatischer Rest mit 6 bis 42 C-Atomen sein kann, in nahezu äquimolarem Verhältnis mit mindestens einer aromatischen Dicarbonsäure, die durch maximal 15 Mol-% einer langkettigen aliphatischen Dicarbonsäure mit 9 bis 36 C-Atomen ersetzt sein kann, kombiniert ist.

Bevorzugte Diamine sind cycloaliphatische Diamine, die 96 bis 30 Gew.-Teile ausmachen, mit sperrig angeordneten Substituenten oder zusätzlichen funktionellen Gruppen wie 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexyl-methan oder 4,4'-Diaminodicyclohexyl-2,2-propan oder 4,4'-Diaminodicyclohexyl-methan oder 1,3- und 1,4-Bis-aminomethyl-cyclohexan, d.h. solche, die der allgemeinen Formel I zugeordnet werden können, solche der allgemeinen Formel II



mit
x = 0 bis 6 und
R' = unabhängig voneinander H-, CH₃-, C₂H₅-,
Isopropyl-, t-Butyl-



und/oder aliphatische C₆-C₁₂-Diamine mit verzweigter oder unverzweigter Kette, die mit aromatischen Dicarbonsäuren wie Isophthalsäure, Terephthalsäure, 2,6 Naphthalindicarbonsäure, 5-t-Butylisophthalsäure in nahezu äquimolarem Verhältnis kombiniert sind.

In bevorzugten Ausführungsformen ist das Verhältnis der Monomeren a zu b wie 95 bis 40 zu 60 bis 5, insbesondere 90 bis 45 zu 55 bis 10.

Die erfindungsgemässen Copolyamide weisen eine statistische Verteilung der Monomerbausteine auf. Sie zeichnen sich durch hohe Transparenz aus, obwohl sie zum Teil einen Schmelzpunkt besitzen. Andererseits liegt der Glasumwandlungspunkt bei 30-130°C. Sie zeigen sehr hohe Zähigkeit bei Raumtemperatur und bei Temperaturen bis -40°C und ausgesprochen gute Beständigkeit gegen Lösungsmittel wie Methanol, Isopropanol, Aceton, n-Hexan, Toluol oder neutrale sowie saure und alkalische wässrige Lösungsmittel.

Die Festigkeit und Steifheit sind innerhalb weiter Grenzen einstellbar, so kann z.B. der Zug E-Modul (DIN 53457) zwischen 1000 und 2300 N/mm² oder die Wärmeformbeständigkeit zwischen 50°-100°C variiert werden.

Die Copolyamide der erfindungsgemässen Formkörper können selbstverständlich in üblicher Weise mit weiteren Homopolyamiden, bevorzugt mit PA 6, PA 11 oder PA 12 oder mit elastomeren Copolyamiden, aber auch mit anderen handelsüblichen Polyamiden bevorzugt zu transparenten Blends legiert werden, wodurch in bevorzugter Weise bessere Entformbarkeit und Flexibilität erreicht wird. Sie können auch die nach dem Stand der Technik bekannten verwendungsbedingten Additive, z.B. Pigmente, Stabilisatoren, Füllstoffe u.ä. enthalten.

Die erfindungsgemässen Formkörper sind bevorzugt ausgewählt aus den Gruppen Hohlkörper, Platten, Stangen, Rohre, Folien, Schutzschichten und Fasern.

Die beschriebenen transparenten Copolyamide werden durch folgende Beispiele erläutert:

Beispiel 1

In einem Autoklaven von 150 l Inhalt wurden 30.0 kg Laurinlactam, 12.3 kg 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethan, 8.4 kg Terephthalsäure, 0.090 kg Essigsäure, 0.015 kg phosphorige Säure

und 5 kg Wasser über eine vorgeheizte und mit Stickstoff gespülte Vorlage eingefüllt. Der Autoklav wurde auf 295–305°C erhitzt und auf 4 bar entspannt. Die Entgasung auf 0 bar erfolgte bei 270°C. Über eine Schmelzpumpe und eine beheizte Lochdüse wurde ein Strang abgezogen, durch ein Kühlwasserbad von 2 m Länge geführt und mittels einer Granuliereinrichtung zu gleichmässigem Granulat geschnitten.

Das transparente Granulat wurde bei 100°C 15 Std. im Vakuum getrocknet und mittels einer Spritzgussmaschine vom Typ Arburg zu Probekörpern bei Temperaturen um 250°C verspritzt.

Das Produkt besass eine relative Lösungsviskosität 0.5%-ig in m-Kresol von 1.77 und eine Schmelzviskosität bei 270°C / 122.6 N von 1830 Pa.s.

Die Prüfung der Probekörper ergab folgende Werte:

Schlagzähigkeit,	23°C/trocken	(DIN 53453):	ohne Bruch
Kerbschlagzähigkeit,	23°C/tro kJ/m ²	(DIN 53453):	12
Kerbschlagzähigkeit,	–40°C/tro kJ/m ²	(DIN 53453):	5.3
Reissfestigkeit	23°C/tro N/mm ²	(DIN 53455):	42
Reissdehnung	23°C/tro %	(DIN 53455):	220
Zug-E-Modul	23°C/tro N/mm ²	(DIN 53457):	1850

Beispiel 2

In gleicher Weise wie in Beispiel 1 wurden in einem Autoklaven 30.5 kg Laurinlactam, 4.6 kg 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethan, 3.1 kg Terephthalsäure, 0.15 kg Essigsäure, 0.025 kg phosphorige Säure und 10 l Wasser eingefüllt und bei 300°C polykondensiert. Das Produkt wurde nach der Trocknung zu Prüfkörpern verspritzt.

Die Eigenschaften waren die folgenden:

rel. Viskosität (0.5% m-Kresol)		1,73
Schmelzviskosität (270°/122.6 N)	Pa.s	200
TG und Schmelzpunkt	°C	50 und 151
Schlagzähigkeit (DIN 53453)		OB
Kerbschlagzähigkeit, 23°C/tro, (DIN 53453)	KJ/m ²	17
Reissfestigkeit, 23°C/tro, (DIN 53455)	N/mm ²	48
Reissdehnung, 23°C/tro, (DIN 53455)	%	310
Zug-E-Modul, 23°C/tro, (DIN 53457)	N/mm ²	1550

Beispiel 3

In einer weiteren Ausführung wurden im gleichen Autoklaven 17.5 kg Laurinlactam, 5.0 kg Hexamethylendiamin, 7.0 kg Terephthalsäure, 0.120 kg Essigsäure und 0.10 kg phosphorige Säure zusammen mit 5 kg Wasser eingefüllt und unter Druck auf 295°C erhitzt. Nach einer Entspannungs- und Entgasungsphase wurde das Produkt mittels einer Spinnpumpe als Strang abgezogen, gekühlt und granuliert. Die von getrockneten, transparenten Granulat mittels Spritzgussmaschine hergestellten transparenten Prüflinge besaßen folgende Eigenschaften:

rel. Viskosität (0.5% m-Kresol)		1.57
Schmelzviskosität (270°/122.6 N)	Pa.s	460
TG und Schmelzpunkt	°C	65 und 223
Schlagzähigkeit (DIN 53453)		40% OB
	KJ/m ²	60% 24
Kerbschlagzähigkeit, 23°C/tro, (DIN 53453)	KJ/m ²	6.2
Reissfestigkeit, 23°C/tro, (DIN 53455)	N/mm ²	56
Reissdehnung, 23°C/tro, (DIN 53455)	%	75
Zug-E-Modul, 23°C/tro, (DIN 53457)	N/mm ²	1900

Beispiele 4-6

Die untenstehende Tabelle zeigt drei Polykondensationen mit verschiedenen Rohstoffkombinationen. Es wurden die Lösungsmittelviskosität und anhand von Zugstäben Festigkeitswerte ermittelt.

Tabelle I:

Beispiel Nr.	Mol-% Laurinlactam	Mol-% Diamin	Mol-% Dicarbonsäure	rel. Visk. 0.5%ig in m-Kresol	Zug-E-Modul N/mm ²
4	60%	20% 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethan	10% Dodecandisäure 10% Terephthalsäure	1,68	1640
5	60%	10% 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethan 10% 2-Methylpentamethylendiamin	20% Terephthalsäure	1,82	1890
6	60%	20% 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethan	10% C-36-Dimersäure 10% Terephthalsäure	1,74	1780

Tabelle II:

Beispiel Nr.	Zusammensetzung der Monomeren (Mol.-%)						rel. Viskosität	Schmelzviskosität Pa.s (270°/12 2,6 N)
	Laurinlactam	Hexamethylen-diamin (1,4)	3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethan	m-Xylen-diamin	Terephthalsäure	Isophthalsäure		
7	80	10	—	—	5	5	1,92	360
8	75	10	2,5	—	6,5	6,0	1,89	260
9	50	10	15	—	25	—	1,74	814
10	50	15	10	—	25	—	1,78	702
11	50	—	25	—	25	—	1,72	1092
12	50	10	—	15	25	—	1,83	3502

65 60 55 50 45 40 35 30 25 20 15 10 5

Tabelle III:

Eigenschaftsvergleich amorpher Copolyamide

	Grilamid	Trogamid	Christamid	PA12	CoPA 12/6
	Typ TR 55 EMS-CHEMIE AG	Typ T Dynamit/Nobel jetzt Hüls AG	Typ HS 1100 HS 1100 ATO Chem	Typ L200 EMS-CHEMIE AG	erfindungs- gemäss
Kerbschlagzähigkeit, 23°C/tro (DIN 53453)	5 kg/m ²	3-4	2-3	15	013-10
Kerbschlagzähigkeit, -40°C/tro (DIN 53453)	3 kg/m ²	2-3	1.5-2	8	30-8
Zug-E Modul, 23°C/tro (DIN 53455)	2300 N/mm ²	3200	1800	1300	1000-2300
Reissdehnung, 23°C/tro (DIN 53455)	50-150%	60	60-170	270	200-230
Spannungsrisssbeständigkeit in Äthanol (100%) und Isopropanol (DIN 53449 T ₃)	nicht beständig *	nicht beständig *	nicht beständig *	beständig **	beständig **
* nach wenigen Sekunden Bruch. ** nach mehr als 60 Sekunden kein Bruch					

Patentansprüche

1. Formkörper aus transparenten Copolyamiden mit langkettigen Monomerbausteinen, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolyamide aus

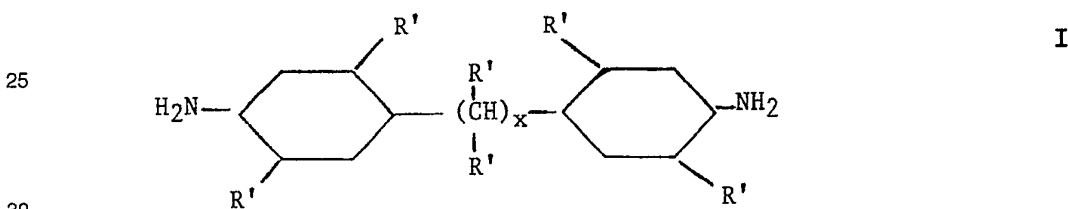
- 5 a) 96 bis 30 Gew.-Teilen Monomeren mit 9 bis 12 C-Atomen als langkettige Bausteine und
b) 70 bis 4 Gew.-Teilen Monomeren für teilaromatische Polyamide aufgebaut sind, wobei mindestens ein Diamin

$H_2N-R-NH_2$,

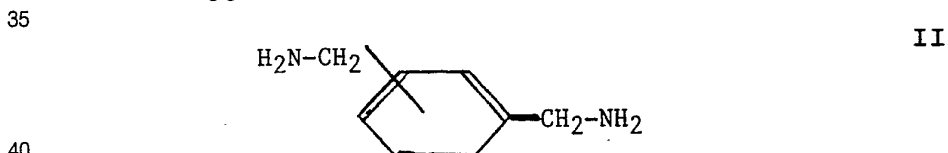
10 in dem R ein geradkettiger oder verzweigter aliphatischer Rest mit 2 bis 12 C-Atomen oder ein araliphatischer Rest mit 7 bis 10 C-Atomen oder ein cycloaliphatischer Rest mit 6 bis 42 C-Atomen sein kann, in nahezu äquimolarem Verhältnis mit mindestens einer aromatischen Dicarbonsäure, die durch maximal 15 Mol-% einer langkettigen aliphatischen Dicarbonsäure mit 9 bis 36 C-Atomen ersetzt sein kann, kombiniert ist.

15 2. Formkörper gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die langkettigen Monomeren ausgewählt sind aus der Gruppe Lactame mit 9 bis 12 C-Atomen, Omega-Amino-carbonsäuren mit 9 bis 12 C-Atomen aliphatische Diamine mit 9 bis 12 C-Atomen und aliphatische Dicarbonsäuren mit 9 bis 12 C-Atomen.

20 3. Formkörper gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Diamin die Formel I oder II



mit
x = 0 bis 6 und
R' = unabhängig voneinander H-, CH₃-, C₂H₅-, Isopropyl-, t-Butyl-



hat.

4. Formkörper gemäss einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis der Monomeren a zu b wie 95 bis 40 zu 60 bis 5 ist.

45 5. Formkörper gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis a zu b wie 90 bis 45 zu 55 bis 10 ist.

6. Formkörper gemäss einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die aromatische Dicarbonsäure ausgewählt ist aus der Gruppe Isophthalsäure, Terephthalsäure, substituierte aromatische Dicarbonsäure und Naphthalindicarbonsäure.

50 7. Formkörper gemäss einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie ausgewählt sind aus den Gruppen Hohlkörper, Platten, Stangen, Rohre, Folien, Schutzschichten und Fasern.

55

60

65