

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 158004 B

PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

- (21) Patentansøgning nr.: 0323/78
(22) Indleveringsdag: 23 jan 1978
(41) Alm. tilgængelig: 25 jul 1978
(44) Fremlagt: 12 mar 1990
(86) International ansøgning nr.: -
(30) Prioritet: 24 jan 1977 FR 7701886

(51) Int.Cl.⁵ C 08 G 69/44

- (71) Ansøger: *ATO CHIMIE; Tour Aquitaine; 92400 Courbevoie, FR
(72) Opfinder: Gerard *Deleens; FR, Bernard *Guerin; FR, Claude *Poulain; FR

(74) Fuldmægtig: Hofman-Bang & Boutard A/S

(54) **Lineære alifatiske copolyetheresteramider med forbedret bestandighed mod hydrolyse**

- (56) Fremdragne publikationer
DE off. g. skrift nr. 2.523.991

DK 158004 B

Den foreliggende opfindelse angår lineære, alifatiske, termoplastiske, sekvens-copolyetheresteramider i besiddelse af en god hydrolysestabilitet.

Copolyetheresteramider af denne type er i besiddelse af gode mekaniske egenskaber til fremstilling af støbte genstande, folier kapper eller tekstil-fibre. Størsteparten af disse copolyetheresteramider besidder imidlertid i almindelighed en modstandsdygtighed over for hydrolyse, som er utilstrækkelig, på grund af tilstedeværelsen af frie carboxyl-grupper i endestilling i kæder-

ne, som medvirker til at katalysere hydrolysen af de i makromolekylerne indeholdte ester-grupper, og som således fører til en kemisk nedbrydning af den makromolekulære kæde. Dette gælder også for de copolyetheresteramider, der er beskrevet i DE offentliggørelsesskrift nr. 2 523 991. Disse copolyetheresteramider er opnået ved polykondensation af lineære alifatiske dicarboxyliske polyamider med molekylvægt mellem 300 og 15.000, og af dihydroxypolyalkylenglycol med molekylvægt mellem 200 og 6.000.

Den foreliggende opfindelse giver mulighed for at modvirke disse ulemper.

Den angår lineære, alifatiske, sekvens-copolyetheresteramider med god bestandighed mod hydrolyse, som i den ene endestilling af kæden har en carbonhydridgruppe og i den anden endestilling en hydroxyl-gruppe. Disse lineære, alifatiske, sekvens-copolyetheresteramider er kendetegnet ved, at de fremstilles ved polykondensation af forholdsvis lavpolymere lineære, alifatiske polyamider med 2 carboxyl-grupper med en molekylvægt på mellem 300 og 15.000 med kæder af polyoxyalkylener, med ω , ω' -dihydroxy-grupper og med molekylvægt på mellem 100 og 6.000 i nærvær af en lineær, alifatisk forholdsvis lavpolymer polyamid med én carboxyl-gruppe, og som i den ene endestilling af den makromolekulære kæde har en carboxyl-gruppe og i den anden endestilling en hydrocarbon-gruppe.

Opfindelsen angår mere præcist copolyetheresteramider af den i krav 1's indledning nævnte art, og opfindelsen er ejendommelig ved det i krav 1's kendetegnende del anførte.

Det indgående monocarboxyl-polyamid med en carbonhydridgruppe i endestilling på kæden fremstilles efter en allerede kendt fremgangsmåde ved polymerisation eller ved polykondensation af alifatiske monomere til polyamider af typerne 6, 6-6, 6-10, 11 eller 12, som kan være alifatiske lactamer, aminosyrer, tobasiske syrer og tobasiske aminer i nærvær af en monocarboxylsyre, som samtidig udfører funktionen som begrænsning af den makromolekulære kæde, og hvor mængden af denne tilført omsætningen kan beregnes som funktion af den molekylvægt, som man ønsker at opnå.

De organiske monocarboxylsyreer, som man kan anvende ved fremstilling af monocarboxyl-polyamidet, er mættede, alifatiske syreer med fra 2 til 24 carbonatomer såsom eddikesyre, propionsyre, smørsyre, isosmørsyre, hexansyre, heptansyre, decansyre, laurinsyre, myristinsyre, palmitinsyre, eller stearinsyre.

Vægtforholdet mellem de forholdsvis lavpolymere monocarboxyl-polyamider, som tages i anvendelse, i forhold til den dannede copolyetheresteramid, befinder sig mellem 0,2 og 15%, fortrinsvis mellem 0,5 og 10%.

Skønt de polykondensater, der er genstand for opfindelsen, er lineære, alifatiske, sekvens-polyeteresteramider, kan man gøre brug af aromatiske eller cycloalifatisk monocarboxylsyreer såsom benzoesyreer, toluensyreer, eller cyclohexansyreer til dannelselse af carbonhydridendegrupperne, fordi den beskedne mængde af disse syreer, der anvendes, og den meget beskedne andel af sådanne kærner udelukkende anbragt på den ene ende af de makromolekylære kæder, ikke ændrer de karakteristiske egenskaber ved et sammenkædet polykondensat, der har en lineær, alifatisk struktur.

Ved polykondensations-omsætning af polyamidkæderne med polyoxyalkylenkæderne spiller monocarboxyl-polyamidet med en carbonhydridendegruppe samtidig rollen som afslutning af kæden, og den anvendte mængde af dette polyamid kan beregnes som funktion af middel-molekylvægten, som man ønsker at opnå i slutproduktet.

De anvendte monocarboxyl-polyamider har en molekylvægt på mellem 300 og 15.000, fortrinsvis mellem 800 og 5.000.

De anvendte polyamider med to carboxyl-grupper fremstilles ved allerede kendte fremgangsmåder bestående af polykondensation af monomerer af lineære, alifatisk polyamider af typerne 6, 6-6, 6-10, 11 eller 12 i nærvær af en mættet alifatisk tobasisk syre, såsom ravsyre, adipinsyre, korksyre, azelainsyre, sebacinsyre, eller dodecandicarboxylsyre.

Da denne tobasiske syre virker som endestillet komponent i kæden ved polymerisationen af lactamet eller ved polykondensationsomsætningen, kan den ved begyndelsen tilførte mængde beregnes som funktion af den middelmolekylvægt, som man ønsker at opnå.

Polyamidet kan fremstilles ud fra lactamer eller aminosyrer, hvis carbonhydriddkæde har et antal carbonatomer på mellem 4 og 14 som for eksempel caprolactam, oenantholactam, dodecalactam, undecanolactam, dodecanolactam, 11-aminoundecansyre eller 12-aminododecansyre.

Polyamidet kan ligeledes bestå af et kondensationsprodukt af en dicarboxylsyre med en diamin som for eksempel nylontyperne 6-6, 6-9, 6-10, 6-12, 9-6, som er kondensationsprodukter af hexamethylendiamin med adipinsyre, azelainsyre, sebacinsyre, 1,12-dodecandicarboxylsyre og af nonamethylendiamin med adipinsyre.

De anvendte polyamidkæder har middelmolekylvægte på mellem 300 og 15.000 og fortrinsvis mellem 300 og 5.000.

De monomerer, der anvendes til fremstilling af monocarboxylpolyamid-kæderne og ω, ω' -dicarboxylpolyamiderne, er fortrinsvis af samme art.

Polyetherne med endestillede hydroxyl-grupper kan være lineære eller forgrenede polyoxyalkylenglycoler såsom polyoxyethylenglycol, polyoxypropylenglycol, polyoxytetramethylenglycol, eller en blanding deraf, eller en copolyether, som er afledt af de foregående, og hvis middelmolekylvægte befinder sig mellem 100 og 6.000, fortrinsvis mellem 400 og 3.000.

Vægtforholdet mellem polyoxyalkylenglycol og totalvægten af komponenterne kan variere mellem 1 og 85%, og den befinder sig fortrinsvis mellem 3 og 50%.

Polykondensations-omsætningen til fremstilling af et polyetheresteramid udføres i nærvær af en katalysator under omrøring og under

vacuum af størrelsesordenen fra 6,7 til 2000 Pa og ved temperaturer, der er højere end de indgående bestanddeles smeltepunkter, og som er nødvendig for at holde reaktionsblandingen i flydende tilstand, idet disse temperaturer befinder sig på mellem 100 og 400°C, fortrinsvis mellem 200 og 300°C.

Reaktionstiden kan variere mellem 10 minutter og 10 timer, fortrinsvis mellem 1 og 7 timer.

Denne reaktionstid afhænger af arten af det anvendte polyoxyalkylen-glycol, og den bør være tilstrækkelig til opnåelse af den slutviskositet, der er nødvendig til dannelse af produkter, som har gode egenskaber som plastiske materialer til støbning eller ekstrudering.

Additiver såsom antioxydanter, stabilisatorer mod lys og varme, brandhæmmende midler og farvestoffer kan tilsættes det dannede polykondensat før omdannelses-omsætningen eller om muligt i løbet af polykondensations-omsætningen for at forbedre produktets egenskaber eller for at modificere egenskaberne til opfyldelse af de stillede krav ved en bestemt anvendelse.

Man har særligt bemærket i overensstemmelse med den egentlige udførelse af fremstilling af copolyetheresteramider ifølge den foreliggende opfindelse, at det er specielt gunstigt at indføre allerede ved begyndelse af omsætningen et antioxydant-middel, som består af 4,4'-bis-(α, α' -dimethylbenzyl)-diphenylamin, idet dette, samtidig med, at det medfører en ældningsstabiliserende virkning, har den egenskab at bibringe omsætningen et mere regelmæssigt forløb uden derved at ændre på slutproduktet.

De anvendte metoder til kontrol og til identifikation af de fremstillede produkter er følgende:

- grænseviskositetstallet bestemmes i metacresol ved 25°C ved hjælp af et Ubbelohde-viscosimeter.

- træk-egenskaberne måles efter ASTM norm D 638.

De efterfølgende eksempler 1, 2 og 3 belyser opfindelsen nærmere.

EKSEMPEL 1:

I en reaktionsbeholder på 1 liter anbringes 224 g 11-dicarboxylpolyamid med middelmolekylvægt $M = 2090$ forud fremstillet ved polykondensation af 11-aminoundecansyre i nærvær af adipinsyre og 36 g 11-monocarboxylpolyamid med middelmolekylvægt $M = 2000$ forud fremstillet ved polykondensation af 11-aminoundecansyre i nærvær af stearinsyre. Man tilsætter derpå 125 g polyoxytetramethylenglycol med middelmolekylvægt $M = 1000$ og 1,5 g tetrabutylorthotitanat samt 4 g 4,4'-bis-(α, α' -dimethylbenzyl)-diphenylamin.

Reaktionsblandingen anbringes under inert atmosfære, og man opvarmer, indtil temperaturen når 260°C , man sætter derpå reaktionsbeholderen under vacuum, idet man opretholder en kraftig omrøring fra det øjeblik, hvor bestanddelene smelter sammen. Omsætningen vedligeholdes på denne måde i 3 timer ved 260°C under 0,1 mm Hg, idet omrøringshastigheden bør reduceres i forhold til viskositetsstigningen i reaktionsmassen.

Det således fremstillede produkt har et grænseviskositetstal på $[\eta] = 1,5$ dl/g. Det udviser ved differentiell kalorimetrisk analyse et smeltepunkt på 173°C .

Analyse af ende-grupperne udført på dette produkt viste følgende resultater:

NH_2 ...spor
 COOH ..0,01 mækv/g

Det ovntørrede produkt ekstruderes derpå med en "BRABENDER"-extruder ved 210°C og ved en hastighed på 80 omdrejninger per minut, hvorpå det injiceres på en "ARBURG"-presse.

Dynamometer-afprøvning gav følgende resultater:

Trækspænding ved flydegrænsen ... 95 kg/cm²
 Forlængelse ved flydegrænsen 16%
 Trækspænding ved brud 325 kg/cm²
 Forlængelse ved brud 480%

Prøvestykkerne blev anbragt i ionbyttet vand ved 100°C, og prøvestykkerne blev udtaget efterhånden, hvilket førte til følgende resultater:

Opholdstid i vand ved 100°C (dage)	Flydegrænsen		Brud	
	Forlængelse i %	Spænding i kg/cm ²	Forlængelse i %	Spænding i kg/cm ²
4	25	100	510	310
7	25	105	505	305
11	25	110	500	280
14	25	110	500	270
21	25	115	350	165
28	25		13	80

SAMMENLIGNINGSFORSØG A

Til sammenligning blev fremstillet et standard copolyetheresteramid, dvs. uden anvendelse af monocarboxylisk polyamid.

Man anbragte i en reaktionsbeholder på 1 liter 314 g 11-dicarboxylpolyamid med middelmolekylvægt $M = 2090$ forud fremstillet ved polykondensation af 11-aminoundecansyre i nærvær af adipinsyre, 150 g polyoxytetramethylenglycol med middelmolekylvægt $M = 100$, 1,5 g tetrabutylorthotitanat og 5 g 4,4'-bis- (α, α' -dimethylbenzyl)-diphenylamin.

Omsætningen afvikledes under samme reaktionsbetingelser som i eksempel 1.

Man fandt følgende karakteristika:

$$[\eta] = 1,5 \text{ dl/g}$$

$$\text{NH}_2 = \text{spor}$$

$$\text{COOH} = 0,07 \text{ mækv/g}$$

$$\text{Smp.} = 173^\circ\text{C}$$

De teknologiske afprøvninger gav følgende resultater:

Opholdstid i vand ved 100°C (dage)	Flydegrænsen		Brud	
	Forlængelse i %	Spænding i kg/cm ²	Forlængelse i %	Spænding i kg/cm ²
0	90	14	260	350
4	115	24	190	260
7	120	24	190	260
11	120	24	155	130
14			125	30

Det er bemærkelsesværdigt, at det uden monocarboxyl-polyamid fremstillede polykondensat under de samme anvendelsesbetingelser kun er bestandig i ca. 7 dage i stedet for 14.

EKSEMPEL 2:

I en 6 liters reaktionsbeholder af rustfrit stål forsynet med en omrøringsanordning med variabel hastighed anbringes 910 g 6-dicarboxylpolyamid-pulver med gennemsnitsmolekylvægt $M = 1300$ forud fremstillet ved polymerisation af ϵ -caprolactam i nærvær af adipinsyre som kædelængdebegrænsningsmiddel, 130 g 6-monocarboxylpolyamid-pulver med middelmolekylvægt $M = 1300$ forud fremstillet ved polymerisation af ϵ -caprolactam i nærvær af oenanthinsyre, som kædelængdebegrænsningsmiddel, 520 g polyoxytetramethylenglycol med middelmolekylvægt $M = 650$, 1,6 g tetraisopropylorthotitanat og 14 g 4,4'-bis-(α , α' -dimethylbenzyl)-diphenylamin.

I reaktionsbeholderens indre frembringes et kraftigt vacuum (tryk mindre end 66,7 Pa), der omrøres langsomt, og der opvarmes. Når temperaturen når 200°C, er reaktionsblandingen fuldstændig smeltet, og omrøringshastigheden forøges derpå tilstrækkeligt til at sikre den grundige blanding af de to ikke blandbare faser, polyether og polyamid. Man fortsætter opvarmningen, indtil reaktionsblandingsens temperatur når 260°C.

Omsætningen opretholdes i tilstrækkelig lang tid til at opnå et produkt med passende viskositet, og som udviser følgende karakteristika:

$$\begin{aligned} \eta &= 1,5 \text{ dl/g} \\ \text{NH}_2 &= \text{spor} \\ \text{COOH} &= 0,1 \text{ mækv/g} \\ \text{Smp.} &= 191^\circ\text{C} \end{aligned}$$

Prøvestykkerne udsættes for hydrolyse-afprøvning i ionbyttet vand ved 100°C.

Opholdstid i vand ved 100°C (dage)	Flydegrænsen		Brud	
	Forlængelse i %	Spænding i kg/cm ²	Forlængelse i %	Spænding i kg/cm ²
0	14	100	390	360
2	30	117	270	260
5	30	117	265	255
7	30	117	265	250
14	28	119	180	210
21	0	0	0	0

SAMMENLIGNINGSFORSØG B

Til sammenligning blev syntetiseret et standard copolyetheresteramid uden anvendelse af monocarboxyl-polyamid.

Man anbragte i en reaktionsbeholder på 2 liter 350 g 6-dicarboxylpolyamid med middelmolekylvægt $M = 1300$ forud fremstillet ved polykondensation af ξ -caprolactam i nærvær af adipinsyre, 175 g polyoxytetramethylenglycol med middelmolekylvægt $M = 650$, 1 g tetrabutylorthotitanat og 10,5 g 4,4'-bis-(α, α' -dimethylbenzyl)-diphenylamin.

Omsætningen fandt sted under samme reaktionsbetingelser som angivet i eksempel 2.

Det således fremstillede produkt frembød følgende karakteristika:

$[\eta] = 1,45$ dl/g
 $\text{NH}_2 =$ spor
 $\text{COOH} = 0,075$ mækv/g
 $\text{Smp.} = 192^\circ\text{C}$

Disse prøvestykker blev udsat for hydrolyse-afprøvning i ionbyttet vand ved 100°C .

Opholdstid i vand ved 100°C (dage)	Flydegrænsen		Brud	
	Forlængelse i %	Spænding i kg/cm^2	Forlængelse i %	Spænding i kg/cm^2
0	12	90	365	310
2	24	100	170	200
7	24	100	65	150
10	0	0	0	0

Ved sammenligning med de i eksempel 2 angivne værdier ser man, at det uden monocarboxyl-polyamid fremstillede polykondensat kun er holdbart i 2 dage i stedet for 7.

EKSEMPEL 3:

I en reaktionsbeholder på 2 liter anbringes 243 g 11-dicarboxyl-polyamid med middelmolekylvægt $M = 2090$ forud fremstillet ved polykondensation af 11-aminoundecansyre i nærvær af adipinsyre, 17,5 g 11-monocarboxyl-polyamid med middelmolekylvægt $M = 2000$ forud fremstillet ved polykondensation af 11-aminoundecansyre i nærvær af stearinsyre, man tilsætter derpå 131 g polyoxyethylen-glycol med middelmolekylvægt $M = 1000$, 1,5 g tetrabutylorthotitanat og 5 g 4,4'-bis-(α, α' -dimethylbenzyl)-diphenylamin.

Omsætningen gennemføres under samme reaktionsbetingelser som angivet i eksempel 1.

Det således fremstillede produkt frembyder følgende karakteristika:

$$[\eta] = 1,5 \text{ dl/g}$$

$$\text{NH}_2 = \text{spor}$$

$$\text{COOH} = 0,01 \text{ mækv/g}$$

$$\text{Smp.} = 173^\circ\text{C}$$

Prøvestykkerne underkastes hydrolyse-afprøvning i ionbyttet vand ved 100°C .

Opholdstid i vand ved 100°C (dage)	Flydegrænsen		Brud	
	Forlængelse i %	Spænding i kg/cm^2	Forlængelse i %	Spænding i kg/cm^2
0	24	105	420	290
2	24	105	420	290
5	23	105	420	290
7	24	100	420	280
14	24	95	380	240
21	0	0	0	0
28				

SAMMENLIGNINGSFORSØG C

Man gennemførte en serie af polykondensationsforsøg med henblik på at påvise den overlegenhed og det overraskende kompleks af hydrolysebestandige egenskaber for copolyetherestamider, som var blevet opnået ved omsætning mellem et dicarboxylsyreholdigt polyamid og en polyoxyalkylenglycol i nærvær af en monocarboxylsyrepolyamid, således som det er defineret i den foreliggende opfindelse, i sammenligning med copolymerisationsprodukter, som er blevet opnået ved omsætning mellem et dicarboxylholdigt polyamid og en polyoxyalkylenglycol under de samme reaktionsbetingelser, men dog uden en monocarboxylsyreforbindelse eller i nærvær af en monocarboxylsyrefedtsyre.

Idet man anvendte den i det tidligere anførte i eksempel 1 beskrevne fremgangsmåde, fremstillede man prøver af dicarboxylsyre-polyamid-11 med en gennemsnitsmolekylvægt på 2090, som var opnået gennem polykondensation af 11-aminoundecansyre i nærvær af adipinsyre, og omsat med prøver af polyoxytetramethylenglycol med en gennemsnitsmolekylvægt på 1000, og dette blev gennemført:

- a) i nærvær af et monocarboxylsyrepolyamid med en gennemsnitsmolevægt på 2000, som var opnået ved polykondensation mellem 11-aminoundecansyre i nærvær af stearinsyre, hvorved man opnår et produkt ifølge opfindelsen;
- b) i nærvær af en monocarboxylsyre, og i dette tilfælde stearinsyre, der tilhører gruppen af monofunktionelle organiske syrer, og som er kendt for sin anvendelse som kædelængdebe-grænsende middel ved fremstilling af polyamider, og
- c) uden tilsætning af monocarboxylsyre-forbindelser til fremstilling af et polyether-ester-amid-copolymerisat, således som det er beskrevet i tysk offentliggørelsesskrift nr. 25 23 991.

Man fastslog den mekaniske styrke af prøvestykker af polyether-ether-amid-polymerisater, som var fremstillet i overensstemmelse med forsøgene betegnet a, b og c, samt ændringen af den mekaniske styrke efter neddykning i vand, der var behandlet med permutit, og som var holdt ved 100 °C, idet der anvendtes forskellige opholdstider. De således opnåede resultater er sammenfattet i tabel VI.

Produkternes egenskaber blev, således som det ovenfor beskrevne, konstateret under anvendelse af følgende metoder:

Grænseviskositetstal bestemt i m-kresol ved 25 °C
Trækbrudstyrke efter normen ASTM D 638.

Polykondensationen blev gennemført på følgende måde:

Forsøg a:

Man anbragte i en reaktor på 1 liter 224 g dicarboxylsyrepolyamid-11 med en gennemsnitsmolekylvægt på 2090 og 36 g 11-monocarboxylsyre-polyamid med en gennemsnitsmolekylvægt på 2000. Derpå tilsatte man 125 g polyoxytetramethylenglycol med en gennemsnitsmolekylvægt på 1000, 1,5 g tetrabutylorthotitanat og 4 g 4,4'-bis-(α, α' -dimethylbenzyl)-diphenylamin.

Reaktionsblandingen blev placeret i en atmosfære af inert gas og opvarmet til 260 °C, hvorpå reaktoren blev sat under vakuum. Så snart komponenterne begyndte at smelte, omrørte man kraftigt. Reaktionen blev derpå fortsat i 3 timer ved 260 °C og et tryk på 1 mmHg, hvorpå omrøringshastigheden blev nedsat med den tiltagne viskositet af reaktionsmediet.

Det således opnåede produkt havde et grænseviskositetstal på $[\eta] = 1,5$ og et smeltepunkt bestemt ved differentiell termisk analyse på 173 °C.

Fordelingen af de endestillede grupper er som følger:

NH ₂	Spor
-COOH	0,01 molækvivalent/g.

Det tørrede produkt blev derpå ekstruderet med en BRABENDER-ekstruder ved 210 °C med en hastighed på 80 omdr./min., og derpå sprøjtestøbt med en presse ARBURG.

Derpå undersøgte man brudstyrken af prøvestykkerne. Derpå blev prøvestykkerne neddyppet i vand, der var behandlet med permutit, og som blev holdt på 100 °C. På forskellige tidspunkter udtog man prøvestykker og afprøvede disse med henblik på brudstyrken. De således opnåede resultater er vist i tabel VI.

Forsøg b:

Man anbragte i en reaktor på 1 liter efter hinanden 224 g dicarboxylsyrepolyamid-11 med en gennemsnitsmolekylvægt 2090 og 125 g polyoxytetramethylenglycol med en gennemsnitsmolekylvægt på 1000, 6 g stearinsyre, 1,5 g tetrabutyl-orthotitanat og 4 g 4,4'-bis-(α,α' -dimethylbenzyl)-diphenylamin. Derpå reagerede man, således som det er beskrevet i forsøg a.

Under de til forsøget svarende reaktionsbetingelser (høj temperatur lavt tryk) afdestilleredes en del af stearinsyren og aflejrede sig på væggene af reaktoren og rørledningerne.

Det således opnåede produkt havde et grænseviskositetstal på $[\eta] = 1,4$ og et smeltepunkt bestemt ved termisk differentiell analyse på 173 °C.

Fordelingen af de endestillede grupper var som følger:

NH ₂	Spor
-COOH	0,06 molækvivalent/g.

Prøvestykkerne blev fremstillet analogt med forsøg a. På tilsvarende måde bestemte man også deres brudstyrke. De opnåede resul-

tater er vist i tabel VI.

Forsøg c:

Man anbragte i en reaktor på 1 liter 341 g dicarboxylsyrepolyamid-11 med en gennemsnitsmolekylvægt på 2090, 150 g polyoxytetramethylenglycol med en gennemsnitsmolekylvægt på 1000, 1,5 g tetrabutylorthotitanat og 5 g 4,4'-bis-(α,α' -dimethylbenzyl)-diphenylamin i rækkefølge efter hinanden. Derpå reagerede man som beskrevet under forsøg a.

Det opnåede produkt havde et grænsevæiskositetstal på $[\eta] = 1,5$ og et smeltepunkt bestemt ved differentiell termisk analyse på 173 °C.

Fordelingen af de endestillede grupper var som følger:

NH ₂	Spor
-COOH	0,07 molækvivalent/g.

Ved forskellige tidspunkter udtog man prøvestykker og bestemte dem med hensyn til brudstyrke. De opnåede resultater er vist i efterfølgende tabel VI.

TABEL VI
BRUDSTYRKE

Opholdstid i H ₂ O ved 100 °C dage	Flydegrænse						Brud					
	Udvidelse (%)			Brudstyrke (N/mm ²)			Udvidelse (%)			Brudstyrke (N/mm ²)		
	Forsøg a	b	c	a	b	c	Forsøg a	b	c	a	b	c
0	16	12	14	9,32	8,34	8,83	480	320	510	31,9	24,5	30,4
4	25	18	24	9,81	10,8	11,3	510	305	260	30,4	22,6	18,6
7	25	18	24	10,3	10,8	11,8	505	290	260	29,9	17,7	18,6
11	25	-	24	10,8	-	11,8	500	30*)	130	27,5	6,86	15,2
14	25	-	-	10,8	-	-	500	-	30	26,5	-	12,3
21	25	-	-	11,3	-	-	350	-	-	16,2	-	-
28	25	-	-	-	-	-	13	-	-	7,85	-	-

*) Opholdstid = 10 dage.

På grund af resultaterne i polymerisationstrinnet kan man drage følgende slutninger:

Det fremgår af tabel VI, at den mekaniske styrke af copolyester-etheramidet ifølge opfindelsen fremstillet i nærvær af monocarboxylsyrepolyamid (se forsøg a) selv efter 7 dages ophold i varmt vand endnu i stort omfang er blevet bevaret. Selv efter 14 dages forløb androg brudstyrken i forsøg a stadig ca. 80 % af den oprindelige brudstyrke, og først efter 21 dage var den blevet nedsat til halvdelen af de oprindelige værdier.

I modsætning dertil nedsættes ved det fra tysk offentliggørelsesskrift nr. 25 23 991 kendte polyesteramid-copolymerisat, der kun adskiller sig fra polyesteramiderne ifølge opfindelsen derigennem, at der i polykondensationsblandingen ikke foreligger noget monocarboxylsyrepolyamid, og som udgør den nærmest kendte teknik (se forsøg c), den mekaniske styrke af copolymerisatet, især brudstyrken, meget stærkt. Således falder f.eks. brudstyrken efter 7 dage ned til ca. halvdelen, og den er efter 14 dages forløb i det væsentlige ikke længere til stede.

Den mekaniske styrke af polyether-ester-amid-copolymerisater, som er blevet fremstillet i nærvær af en monocarboxylsyre i stedet for et monocarboxylsyreholdigt polyamid (se forsøg b), forbliver i det væsentlige kun bevaret under de første 7 dage, og aftager så meget stærkt. Allerede efter 10 dages forløb nærmer brudstyrken sig 0.

Ud fra analyseresultaterne for de endestillede grupper i polyether-ester-amid-copolymerisaterne fra forsøg a fra forsøg b, fremgår det, at restmængden af de endestillede COOH-grupper i produktet, som er blevet fremstillet i nærvær af monocarboxylsyrer, er ca. 6 gange så højt, som det er tilfældet ved produktet ifølge opfindelsen, som er blevet fremstillet i nærvær af monocarboxylsyreholdigt polyamid.

Derudover er flygtigheden under betingelserne for polykondensa-

tionen, således som det er sædvanligt for monocarboxylsyre, såsom f.eks. stearinsyre, så høj, at det kommer til en delvis destillation ud fra polykondensationsblandingen og til en aflejring på væggene i reaktoren og i rørledningerne, hvad der ved polykondensation i storteknisk omfang ville føre til betydelige vanskeligheder.

Sammenligner man brudstyrken for prøvestykkerne fra forsøg b og c, kan man fastslå, at polykondensationen i nærvær af en monocarboxylsyre, der fungerer som kædelængdebegrænsende middel, fører til et produkt (forsøg b), hvis brudstyrke fra begyndelsen ligger under brudstyrken for det tilsvarende polykondensationsprodukt, som er opnået uden tilstedeværelsen af et monofunktionelt kædelængdebegrænsende middel. Begge produkter viser meget ringe hydrolysebestandighed, som fører til et næsten fuldstændigt tab af brudstyrken efter 14 dage i varmt vand.

Sammenligner man brudstyrken i forsøg a og c, kan man fastslå, at styrken fra begyndelsen i produktet fra forsøg a ligger højere end brudstyrken fra produktet c, selv når der er til stede et monofunktionelt monocarboxylsyreholdigt polyamid med kædelængdebegrænsende virkning under polykondensation i forsøg a. Produktet fra forsøg a ifølge den foreliggende opfindelse er i besiddelse af en kraftigt forbedret hydrolysebestandighed i sammenligning med produkt c, hvad der viser sig i stort omfang ved bevarelsen af brudstyrken efter opholdet i varmt vand.

Det er med hensyn til de i forsøgene b og c opnåede forhold overraskende, at den kædelængdebegrænsende virkning af monocarboxylsyreholdigt polyamid ikke har nogen negativ virkning på de fra begyndelsen tilstedeværende mekaniske egenskaber af polykondensationsproduktet ifølge opfindelsen, og at tilstedeværelsen af monocarboxylsyreholdigt polyamid fører til et polykondensationsprodukt med betydeligt højere hydrolysebestandighed, end det man får udvist af de kendte polyetheresteramidcopolymerisater.

P a t e n t k r a v :

1. Lineære, alifatiske, sekvens-copolyetheresteramider opnået ved polykondensation af (1) lineære alifatiske polyamid-sekvenser med ω, ω' dicarboxylgrupper i kædernes endestillinger og med molekylvægt mellem 300 og 15.000 og af (2) ω, ω' dihydroxylerede polyoxyalkylen-sekvenser med molekylvægt mellem 100 og 6.000, k e n d e t e g n e t ved, at de i den ene ende af kæden er afsluttede med en carbonhydridgruppe og i den anden ende med en hydroxylgruppe, og at de er opnået ved polykondensation af (1) og (2) i nærvær af 0,2-15 vægt-%, beregnet på copolyetheresteramidet, af et lineært alifatisk monocarboxylisk polyamid med molekylvægt mellem 300 og 15.000, og hvori den ene ende af kæden er afsluttet med en carbonhydridgruppe.

2. Copolyetheresteramider ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det til fremstillingen anvendte monobasiske polyamid er et polyamid af typen 6, 6-6, 6-10, 11 eller 12, hvis ene endegruppe er en COOH-gruppe, og hvis anden endegruppe er en carbonhydridgruppe, og som er fremstillet ved omsætning af de monomere i nærvær af en monocarboxylsyre med 2 - 24 carbonatomer.

3. Copolyetheresteramider ifølge krav 1 og 2, k e n d e t e g n e t ved, at det til fremstillingen anvendte polyamid med to carboxyl-grupper er fremstillet ved omsætning af monomere for polyamider af typen 6, 6-6, 6-10, 11 eller 12 i nærvær af en mættet, lineær, alifatisk α, ω -dibasisk syre med 4-20 carbonatomer.

4. Copolyetheresteramider ifølge krav 1 og 2, k e n d e t e g n e t ved, at de til fremstillingen anvendte polyalkylenglycoler er polyoxyethylenglycoler, polyoxypropylenglycoler, polyoxytetramethylenglycoler eller blandinger deraf.