

(19) DANMARK



Patentdirektoratet
TAASTRUP

(12) PATENTSKRIFT

(11) 169524 B1

(21) Patentansøgning nr.: 6028/86

(51) Int.Cl.5

C 08 L 77/00

(22) Indleveringsdag: 15 dec 1986

C 08 L 53/02

(41) Alm. tilgængelig: 17 jun 1987

(45) Patentets meddelelse bkg. den: 21 nov 1994

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 16 dec 1985 FR 8518599

(73) Patenthaver: *ATOCHEM; La Defense 10 - 4 & 8, Cours Michelet; 92800 Puteaux, FR

(72) Opfinder: Jean-Pierre *Jacquemin; FR, Gerard *Deleens; FR

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

(54) Termoplastiske blandinger på basis af polyetheramider og styren-dien-copolymere samt fremgangsmåde til fremstilling deraf

(56) Fremdragne publikationer

DE off.g.skrift nr. 2837687

Andre publikationer: Kirk-Othmer: "Encyclopedia of Chemical Technology" 3. udg., vol. 8, side 608-632. Chemical Abstracts, vol. 77, 1972, abstract no. 76544r.

(57) Sammendrag:

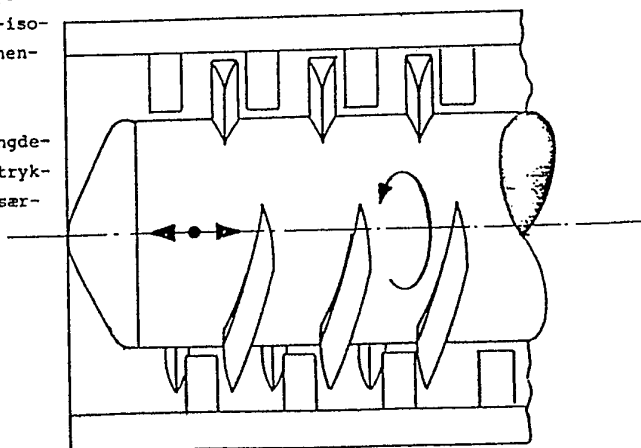
6028-86

Termoplastiske formstofblandinger bestående af 0,1 - 99,9 vægtprocent polyetheramid og 99,9 - 0,1 vægtprocent styren-dien-copolymere, især polyetheresteramid i kombination med trifrekvens likekædede eller forgrenede copolymerer af typen styren-butadien-styren eller styren-isopren-styren, fremstilles ved gennemæltning af komponenterne i smeltet tilstand.

Der opnås ved variation af komponenternes art og mængdeforhold formstofblandinger til injektionsstøbning, trykstøbning, ekstrudering eller overtræk, som udviser særdeles gode mekaniske egenskaber.

PLANCHE UNIQUE

6028-86



Den foreliggende opfindelse angår termoplastiske blandinger på basis af polyetheramider og styren-dien-copolymere samt fremgangsmåder til fremstilling deraf. De termoplastiske blandinger, som er genstand for den foreliggende opfindelse, er baseret på den erkendelse at polyetheramider og styren-dien-copolymere er blandbare i smeltet tilstand i ethvert mængdeforhold, og at de ved afkøling fører til homogene blandinger, som kan forarbejdes til støbte genstande under anvendelse af sædvanlig teknik til sprøjtstøbning eller til trykstøbning, eller omdannes til rør, folier, beklædninger på kabler etc. ved ekstrudering.

Blandingerne kan ligeledes omdannes til granulater eller pulvere ved kryogen formaling, hvilke pulvere kan benyttes til overtrækning af metaller ved elektrostatisk påføring eller ved neddykning i fluidisererede lag.

De genstande, som er resultatet af omdannelsen af disse blandinger, er kendetegnet ved værdifulde egenskaber, især en stor smidighed, en kun lidt forhøjet hårdhed, en god overrivningsmodstand, en god elasticitet, kvaliteter, som gør dem velegnede inden for automobilindustrien og skotøjsindustrien, for blot at nævne nogle områder.

Man kan derudover ved at operere med arten af hver af bestanddelene: polyetheramid og styren-dien-copolymer, og ved at arbejde med deres respektive mængdeandele lade variere disse egenskaber inden for brede grænser.

Fra Chemical Abstract vol. 77, 1972, nr. 76544r er det kendt at fremstille polyamidfibre, f.eks. nylon 6, indeholdende blok-copolymere af styren-butadien, hvilke fibre har forbedret elastisk genvinding.

35

Det er endvidere kendt at modificere plastmaterialer med
blokcopolymere af styren-butadien, se Kirk-Othmer: "Ency-
clopedia of Chemical Technology", 3. udg. vol 8, side
5 608-632.

I tysk offentliggørelsesskrift nr. 2837 687 er beskrevet
en fremgangsmåde til fremstilling af genstande ved støb-
ning, ekstrudering eller spinding af polymerer indehol-
10 dende polyether-ester-amid-kæder.

På basis heraf har det dog ikke været muligt at forudse,
at de omhandlede termoplastiske blandinger er homogene og
udmærker sig ved de angivne forbedrede fysiske og me-
15 kaniske egenskaber.

De termoplastiske blandinger ifølge opfindelsen er ejen-
dommelige ved, at de i hovedsagen består af 0,1 til 99,9
vægt-% polyetheramid og fra 99,9 til 0,1 vægt-% styren-
20 dien-copolymer.

Ved polyetheramider forstås såvel statistiske polyether-
amider (dvs. dannet ved tilfældig kædedannelse af for-
skellige monomere bestanddele) som sekvens-polyetheramid-
25 er, dvs. blokke, der udviser en vis kædelængde af de for-
skellige bestanddele.

Sekvens-polyetheramiderne opstår ved copolykondensation
af sekvens-polyamider med reaktionsdygtige endestillinger
og sekvens-polyether med reaktionsdygtige endestillinger,
30 såsom blandt andet:

(1) Sekvens-polyamider med ender af diaminkæder og se-
kvens-polyoxyalkylener med ender af dicarboxylkæder.

35 (2) Sekvens-polyamider med ender af dicarboxylkæder og
sekvens-polyoxyalkylener med ender af diaminer, som

er opnået ved cyanoethylering og hydrogenering af α, ω -dihydroxylerede, alifatiske sekvenspolyoxyalkyler, der betegnes som polyetherdioler.

5

(3) Sekvens-polyamider med ender af dicarboxylkæder og polyetherdioler, idet de således opnåede polyetheramider i dette særlige tilfælde er polyetheresteramider.

10

Sammensætningen og fremstillingen af sådanne polyetheresteramider er omtalt i fransk patentansøgning nr. 74 18913 og nr. 77 26678.

15

Polyetheramidet kombineret med styren-dien-copolymeren er ifølge en udførelsesform for opfindelsen et sekvens-polyetheresteramid med molekyelvægt større end 10.000, som er dannet af copolykondensationsproduktet mellem et α, ω -dicarboxyl-polyamid eller -copolyamid med en molekyelvægt mellem 300 og 15.000, fortrinsvis mellem 600 og 5.000, som er anvendt i en mængde på 95-15 vægt-%, og en polyetherdiol med en molekyelvægt mellem 100 og 6.000, fortrinsvis mellem 200 og 3.000, som er anvendt i en mængde på 5-85 vægt-%, hvilket produkt udviser et smeltepunkt på mellem 80 og 120 °C.

20

25

Ved styren-dien-copolymerer forstås enhver polymer, der er dannet ved copolymerisering af styren og af en eller flere diener, såsom isopren, butadien etc.

30

Man forstår især sekvens-copolymerer af styren og butadien eller isopren, hvori den eller de mellemstillede kæder er polydieniske og de endestillede kæder er polystyreniske, med andre ord af typen S-B-S eller S-I-S.

35

De kan være fremstillet ved copolymerisation i opløsning, ved anionisk katalyse, mellem styren og butadien eller

isopren. De er lineære eller forgrenede, afhængigt af det anvendte koblingsmiddel.

- 5 Disse styren-dien-copolymerer kan indeholde fortyndingsolier, som forøger deres smidighed.

Man kan ved en udførelsesform for opfindelsen blande indbyrdes forskellige polyetheramider og forskellige sekvens-copolymerer.

10

Disse blandinger kan udover de nævnte to hovedbestanddele naturligvis omfatte blødgøringsmidler, stabilisatorer over for varme eller lys, fyldstoffer etc.

- 15 Blandt egnede blødgøringsmidler kan nævnes sulfonamider (især butylbensensulfonamid) og 2-ethylhexyl-parahydroxybenzoat, som er polyetheramidblødgøringsmidler.

- 20 Fremstillingen af blandingerne ifølge opfindelsen gennemføres ved gennemæltning af de to bestanddele i smeltet tilstand og efterfølgende afkøling.

- 25 Æltningstemperaturen bør være så høj, at de to bestanddele er helt smeltet, uden at der naturligvis må forekomme en nedbrydning af den bestanddel, som er mest følsom over for varme.

- 30 I den til denne behandling anvendte æltningsmaskine kan indføres en blanding, der forinden er fremstillet ved almindelig temperatur, og som består af polyetheramid og copolymer, eller man kan i denne blandingsmaskine kontinuert indføre hver af de to bestanddele.

- 35 En god gennemæltning er absolut nødvendig; men omvendt vil en alt for kraftig gennemæltning være skadelig, når man anvender en copolymer, som har tendens til tværbin-

ding, hvilket er tilfældet med de lineære trisekvens-styren-butadien-styren, eftersom en for kraftig gennemåltning ved høj temperatur accelererer denne tværbinding, hvilket fører til masser med for høj viskositet, og som til overmål er heterogene.

Man opnår gode resultater ved at arbejde med en æltningsmaskine (f.eks. et dobbeltskruet ekstruderingsapparat eller co-æltningmaskine), som ved de valgte arbejdstemperaturer fører til en forskydningsgrad $C = 2000 \text{ sekunder}^{-1}$.

I de efterfølgende eksempler, som belyser opfindelsen nærmere, er formstofblandinger blevet fremstillet i en såkaldt "ko-malaxeur" af typen PR 46 fra firmaet Société Suisse BUSS AG.

Denne maskine er kendetegnet ved at have en enkelt skrue, hvis skruegang ikke er kontinuert, idet hver spiral af denne skruegang er afbrudt af tre udskæringer, idet de tilbageværende dele af spiralen udgør æltningsvingerne (se vedlagte figur).

Yderligere udfører skruen parallelt med en fuldstændig rotation en frem- og tilbagegående bevægelse i aksens retning.

Dette co-æltningsskruerapparat fødes kontinuert ved hjælp af en tilførselsanordning med spiralformet skrue med en blanding, som forinden er fremstillet i en tromle af tørre polyetheramid-granulater, af granulater eller pulvere af styren-dien-copolymer og af forskellige stabilisatorer.

Den første brønd til afgang, som befinder sig i midten af co-æltningsskruerapparatet, forbliver ikke-anvendt, medens man påfører et vakuum på 500 torr på den anden brønd, der

befinder sig to trediedele hen ad længden, for at fjerne eventuelt tilstedeværende spor af vand.

5 Idet dette co-ælningsapparat i dets afgangsende er forsynet med et mundstykke med fire huller med diameteren 4 mm, udtræder der kontinuert flydende strenge, som bringes til at størkne under afkøling ved neddypning i et kar med koldt vand, før man lader dem passere over i en granuleringsmaskine.
10

De derved opnåede granulater tørres omhyggeligt.

På granulaterne måles smelteindeks i overensstemmelse med normen ASTM D 1238 udtrykt i g/10 minutter. Derpå anvendes de til støbning af prøvestykker, der underkastes forskellige afprøvninger til bestemmelse af deres fysiske egenskaber.
15

20 Således er målt:

SHORE-hårdheden A i overensstemmelse med normen ASTM D 1484,

25 brudstyrken udtrykt i MPa og brudforlængelsen i procent ved trækforsøg i overensstemmelse med normen ASTM D 638,

den maksimale nedbøjning udtrykt i mm, den maksimale bøjningsstyrke udtrykt i MPa og bøjningsmodulet udtrykt i MPa under bøjningsforsøg efter normen ASTM D 790,
30

overrivningsmodstanden udtrykt i KNm^{-1} på prøvestykker uden indsnit og med indsnit i retningen parallelt med sprøjtestøbningen i overensstemmelse med normen ISO 34.

35

Polyetheramid

Der er benyttet følgende tre polyetheramider:

5

det første, som er betegnet med forkortelsen: Pa 12 PTMG-1, er dannet ved polykondensation ved fremgangsmåden ifølge fransk patentansøgning nr. 74 18913, mellem 33 vægtdele af en præpolymer af dicarboxylpolyamid 12 (dannet af lauryllactam og adipinsyre) med molekyelvægt 600 og 67 vægtdele polyoxytetramethylenglycol (PTMG) med molekyelvægt 2000, hvilken polyetheresteramid har et logaritmisk viskositetstal på $1,80 \text{ dl.g}^{-1}$ målt ved 25°C på en opløsning med koncentrationen 0,5 g i 100 g metacresol,

15

det andet, Pa 12 PTMG-2, som er opnået ved polykondensation gennemført på tilsvarende måde mellem 30 vægtdele præpolymer af adipinsyrepolyamid 12 med molekyelvægt 850 og 70 dele PTMG med molekyelvægt 2000.

20

Det har et logaritmisk viskositetstal på $1,80 \text{ dl.g}^{-1}$.

25

Det tredje, Pa 6 PPG, som er opnået ved polykondensation mellem 80 dele præpolymer af dicarboxylpolyamid 6 (ud fra caprolactam og adipinsyre) med molekyelvægt 2300 og 20 dele polyoxypropylenglycol (PPG) med molekyelvægt 600.

Det har et logaritmisk viskositetstal på $1,20 \text{ dl.g}^{-1}$.

30

Styren-dien-copolymer

De fire styren-dien-copolymere, som man har anvendt, er produkter forhandlet af firmaet SHELL CHIMIE under navnet "CARIFLEX TR", henholdsvis:

35

"TR 1102", som er en lineær trisekvens S-B-S indeholdende 28% styren og 72% butadien, som her er betegnet som S-B-S

lin. 28-72.

5 "TR 1107", som er en lineær trisekvens S-I-S indeholdende
14% styren og 86% isopren - det kaldes her: S-I-S lin.
14-86.

10 "TR 4203", som er en forgrenet trisekvens S-B-S indehol-
dende 35% styren og 65% butadien og indeholdende 33,5
vægt-% fortyndingsolie - det kaldes her S-B-S ram. 35-65.

15 "TR 4122", som er en lineær trisekvens S-B-S indeholdende
50% styren og 50% butadien og indeholdende 35,5 vægt-%
fortyndingsolie - det betegnes S-B-S lin. 50-50.

Man har udover disse to hovedbestanddele anvendt følgende
stabilisatorer:

20 over for varme: "IRGANOX"® 1076 og PS 800 fra firmaet
CIBA-GEIGY,

over for lys: "TINUVIN"® 350 fra det samme firma.

EKSEMPEL 1

25 I co-ælningsapparatet indføres kontinuert en forud i en
tromle fremstillet blanding af:

20 vægtdele granulater af Pa 12 PTMG-1
30 80 vægtdele granulater af S-B-S lin. 28-72
0,2 vægtdele "IRGANOX 1076"
0,1 vægtdele "IRGANOX PS 800"
0,2 vægtdele "TINUVIN 350"

35 Temperaturerne i det indre af co-ælningsapparatet målt i
seks zoner er, idet man går ud fra indgangen til udgan-
gen:

165 °C - 165 °C - 180 °C - 180 °C - 185 °C - 170 °C.

Forskydningsgraden er stort set lig med 2000 sekunder⁻¹.

5

Idet rotationshastigheden for skruen er 150 omdrejninger i minuttet, er udbyttet pr. time i nærheden af 20 kg.

EKSEMPLERNE 2, 3, 4, 5 og 6

10

Man fremstiller på analog måde fem andre blandinger. Nærmere oplysninger om deres indhold er anført i efterfølgende tabel 1.

15

Efter måling af smelteindeks for granulaterne støbes ved sprøjtestøbning og ved temperaturer mellem 190 og 210 °C prøvestykker på en sådan måde, at man kan måle de fysiske egenskaber af de fremstillede materialer, således som de er angivet i efterfølgende tabel 2.

20

Det fremgår heraf, at man ved at variere arten og mængdeforholdene af de to hovedbestanddele kan opnå sammensætninger med meget forskellige egenskaber.

25

30

35

Eks.	Polyetheramid		Copolymer		"IRG."	"IRG."	"TIN."	Temperaturer i co-øltemaskinen							
	Art	Dele	Art	Dele	1076	800	350	165 °C	165 °C	180 °C	180 °C	180 °C	185 °C	170 °C	170 °C
1	Pa 12 PTMG-1	30	S-B-S lin. 28-72	70	0,2	0,1	0,2	165 °C	165 °C	185 °C	180 °C	180 °C	185 °C	175 °C	175 °C
2	Pa 12 PTMG-1	70	S-B-S lin. 28-72	30	0,2	0,1	0,2	165 °C	165 °C	180 °C	180 °C	180 °C	185 °C	175 °C	175 °C
3	Pa 12 PTMG-1	80	S-I-S lin. 14-86	20	0,2	0,1	0,2	165 °C	170 °C	180 °C	180 °C	180 °C	185 °C	175 °C	175 °C
4	Pa 12 PTMG-1	50	S-B-S ram. 35-65	50	0,2	0,1	0,2	155 °C	165 °C	170 °C	170 °C	170 °C	170 °C	160 °C	160 °C
5	Pa 12 PTMG-2	70	S-B-S lin. 50-50	30	0,2	0,1	0,2	170 °C	180 °C	180 °C	185 °C	185 °C	185 °C	175 °C	175 °C
6	Pa 6 PPG	85	S-B-S lin. 28-72	15	0,2	0,1	0,2	180 °C	190 °C	195 °C	190 °C	190 °C	190 °C	195 °C	195 °C

TABEL 2

Eks.	Smelteindeks		Hårdhed SHORE A	Trækforsøg		Bøjningsforsøg			Overrivningsstyrke	
	ved 190 °C 5 kg	ved 230 °C 2,16 kg		Brud- styrke i MPa	Brudfor- længel- se i %	Nedbøj- ning i mm	Brud- styrke i MPa	Modul i MPa	Uden ind- snit	Med ind- snit
1	5,9		71-70	10,2	740	21,9	1,7	31,6	48	46
2	13,0		75-74	11,4	500	24,5	1,1	16,6	46	41
3	20,9		71-70	9,9	430	25,1	0,9	31,6	52	38
4	12,9		68-68	8,5	600	26,3	1,0	15,3	40	33
5	12,8		82-79	12,5	700	26,0	1,4	18,2	45	41
6		37,0	95-96	35,5	420	23,0	14,0	280	55	48

P a t e n t k r a v :

- 5 1. Termoplastiske blandinger, k e n d e t e g n e t ved, at de i hovedsagen består af 0,1-99,9 vægt-% polyetheramid og 99,9-0,1 vægt-% styren-dien-copolymer.
- 10 2. Blanding ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det indgående polyetheramid er opnået ved copolykondensation af diamin-polyamid-sekvenser med dicarboxyl-polyoxyalkylen-sekvenser.
- 15 3. Blanding ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det indgående polyetheramid er opnået ved copolykondensation af dicarboxyl-polyamid-sekvenser med diamin-polyalkylen-sekvenser.
- 20 4. Blanding ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det indgående polyetheramid er et polyetheresteramid opnået ved polykondensation af α,ω -dicarboxyl-polyamid-sekvenser med alifatiske, dihydroxylerede α,ω -polyoxyalkylen-sekvenser.
- 25 5. Blanding ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t ved, at det indgående polyetheresteramid er opnået ved polykondensation af dicarboxyl-polyamid-sekvenser med molekylvægt mellem 600 og 5.000 valgt blandt sekvenser af polyamid 6, polyamid 11 og polyamid 12, i en mængde på 95-15
- 30 vægt-%, med 5-85 vægt-% polyoxytetramethylenglycol eller polyoxypropylenglycol med molekylvægt mellem 200 og 3.000.
- 35 6. Blanding ifølge ethvert af kravene 1-5, k e n d e t e g n e t ved, at den indgående styren-dien-copolymer er opnået ved copolymerisation af styren med en dien valgt blandt: isopren og butadien.

7. Blanding ifølge krav 6, k e n d e t e g n e t ved, at den indgående copolymere er valgt blandt ligekædede eller forgrenede trisekvenser af styren-butadien-styren og styren-isopren-styren.

8. Fremgangsmåde til fremstilling af blandingen ifølge ethvert af kravene 1-7, k e n d e t e g n e t ved, at 0,1-99,9 vægt-% af et polyetheramid og 99,9-0,1 vægt-% af en styre-dien-copolymer æltes sammen i smeltet tilstand.

9. Fremgangsmåde til fremstilling af blandingen ifølge krav 8, k e n d e t e g n e t ved, at polyetheramidet er et polyetheresteramid, og at man ved temperaturer mellem 160 og 200 °C og med en forskydningsgrad stort set lig med 2.000 sekunder⁻¹ gennemælter polyetheresteramidet og den copolymere.

20

25

30

35

FIGUR

