



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 298 253 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1  
Patentgesetz der DDR  
vom 27. 10. 1983  
in Übereinstimmung mit den entsprechenden  
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 08 L 77/02

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

---

(21) DD C 08 L / 320 158 1 (22) 27.09.88 (44) 13.02.92

---

- (71) BASF Schwarzheide GmbH, O - 7817 Schwarzheide, DE  
(72) Trentsch, Günther, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Baum, Eva; Löschau, Siegbert, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Krech, Rüdiger, Dipl.-Chem.; Haudel, Gottfried, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Rätzsch, Manfred, Prof. Dr. rer. nat. habil. Dipl.-Chem.; Stephan, Michael, Dr. sc. techn. Dipl.-Ing.; Schulze, Jürgen, Dr. rer. nat. Dipl.-Ing., DE  
(73) Synthesewerk Schwarzheide, O - 7817 Schwarzheide; Akademie der Wissenschaften, Institut für Technologie der Polymere, O - 8012 Dresden, DE
- 

(54) Modifiziertes Polyamid mit erhöhter Schlagzähigkeit

---

(55) Polyamid, modifiziert; thermoplastisches Polyurethan, Schmelzemischung; Radikalbildner; Stabilisatormasse; organisches Phosphit; Phosphonit; sterisch gehinderte Amine

(57) Die Erfindung bezieht sich auf ein modifiziertes Polyamid mit erhöhter Schlagzähigkeit, das den Anforderungen an einen Konstruktionswerkstoff in bezug auf die Kombination von Schlagzähigkeit und hohem E-Modul entspricht. Es lassen sich daraus Halbzeuge und Formteile mit glatter Oberfläche extrudieren oder spritzgießen.

Erfindungsgemäß besteht das modifizierte Polyamid aus einem Compound entstandenen Schmelzemischung aus 70 bis 99 Masseanteil in % eines Polyamids mit einer Lösungsviskosität von 2 bis 3,5 und 1 bis 30 Masseanteil in % eines thermoplastischen Polyurethans aus Polyestern und/oder Polyethern mit einer molaren Masse von 500 bis 3000 und/oder Diolen mit einer molaren Masse von weniger als 250 und/oder Diisocyanat, in dem vor der Compoundierung mit dem Polyamid 0,1 bis 10 Masseanteil in % eines Radikalbildners mit einer Reaktionstemperatur oberhalb von 190°C und 0,1 bis 3 Masseanteil in % von Stabilisatoren in Form von 50 bis 100 Masseanteil in %, bezogen auf die Stabilisatormasse an sterisch gehinderten Aminen und/oder 50 bis 100 Masseanteil in %, bezogen auf die Stabilisatormasse, an organischen Phosphiten und/oder Phosphoniten homogen verteilt sind.

## Patentansprüche:

1. Modifiziertes Polyamid mit einer erhöhten Schlagzähigkeit bei Raumtemperatur und in der Kälte, **dadurch gekennzeichnet**, daß es aus einem Compound aus 70 bis 99 Masseanteil in % eines Polyamids mit einer Lösungsviskosität von 2 bis 3,5 und 1 bis 30 Masseanteil in % eines thermoplastischen Polyurethans das aus langkettigen Hydroxylverbindungen, wie Polyestern und/oder Polyethern mit einer molaren Masse von 500 bis 3000, kurzkettigen aliphatischen und/oder aromatischen Diolen mit einer molaren Masse von weniger als 250 und aromatischen und/oder aliphatischen Diisocyanaten besteht, in dem vor der Compoundierung mit dem Polyamid 0,1 bis 10 Masseanteil in % eines Radikalbildners mit einer Reaktionstemperatur oberhalb von 190°C und 0,1 bis 3 Masseanteil in % von Stabilisatoren in Form von 50 bis 100 Masseanteil in %, bezogen auf die Stabilisatormasse, an sterisch gehinderten Aminen und/oder 50 bis 100 Masseanteil in %, bezogen auf die Stabilisatormasse, an organischen Phosphiten und/oder Phosphoniten homogen verteilt sind, ohne daß es dabei zu einer Reaktion des Radikalbildners kommt, durch Schmelzmischung bei 200 bis 280°C, entsteht, dabei das Polyurethan im Polyamid feindispers mit mittleren Partikelgrößen von 0,01 bis 20 µm verteilt und gleichzeitig radikalisch, zumindest teilweise, vernetzt ist.
2. Modifiziertes Polyamid nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Polyamid ein Poly-ε-caprolactam darstellt.
3. Modifiziertes Polyamid nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Radikalbildner 2,5-Dimethyl-2,5-bis (tert. butylperoxy)hexan 3 und/oder Ethyl-oxi-benzoyllaurohydroximat ist.

## Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein modifiziertes Polyamid mit erhöhter Schlagzähigkeit, das den Anforderungen an einen Konstruktionswerkstoff in bezug auf die Kombination von Schlagzähigkeit und hohem E-Modul entspricht. Es lassen sich daraus Halbzeuge und Formteile mit glatter Oberfläche extrudieren oder spritzgießen.

## Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Polyamide (PA) werden in einer sehr breiten Typenpalette hergestellt. Ihrer Anwendung als Konstruktionswerkstoffe sind jedoch durch die unterschiedliche Wasseraufnahme und die für viele Anwendungsgebiete nicht ausreichende Schlagzähigkeit Grenzen gesetzt. Es hat deshalb nicht an Versuchen gefehlt, diesen Mangel durch den Zusatz geeigneter Substanzen zum Polyamid oder durch die Synthese polyamidähnlicher Blockcopolymerer auszugleichen. Die Erhöhung der Schlagzähigkeit durch den Zusatz von Elastomeren mit funktionellen Gruppen zum Polyamid wird bereits großtechnisch genutzt, wobei die im PA verteilten Elastomere nur dann eine optimale Wirkung in bezug auf die Erhöhung der Schlagzähigkeit entfalten, wenn sie feindispers im Polyamid verteilt sind und wenn es in den Phasengrenzflächen zu einer Reaktion zwischen funktionellen Gruppen des Elastomeren und Gruppierungen der Polyamidmatrix kommt. Bekannt ist die in den Patenten DE-OS 2734693 und DE-AS 2713537 dargestellte Lösung, wonach ein maleinsäureanhydridmodifizierter Ethylen-Propylen-Kautschuk in das Polyamid eingearbeitet wird und eine Reaktion zwischen dem Maleinsäureanhydrid des Kautschuks und den endständigen NH<sub>2</sub>-Gruppen des Polyamids zustande kommt. Auf diese Weise konnte tatsächlich eine deutliche Erhöhung der Schlagzähigkeit erreicht werden. Wie sich in der Praxis zeigte, führt dieser Weg häufig zu Inhomogenitäten im Material und damit zu großen Unterschieden in dessen Anfärbbarkeit.

In dem Bemühen, die Schlagzähigkeit des Polyamids zu verbessern, wurden auch Polyurethane als Elastomere dem Polyamid zugemischt. So beschreibt z. B. die US-PS 4419499 ein Verfahren, wonach dem Polyamid feinvermahlender, vernetzbarer Urethankautschuk zugegeben und eine Vernetzung beider Komponenten mit organischen Peroxiden erreicht wird (z. B. mit 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert. butyl-peroxy)hexan oder Dicumylperoxid). Der Nachteil dieses Verfahrens liegt in der technologisch sehr aufwendigen Vermahlung des Kautschuks und dessen mangelhafter homogener Verteilung im Polyamid.

Nach der DE-OS 3545033 wird einem Compound aus Polyamid und thermoplastischem Polyurethan (TPU) als Verträglichkeitsvermittler ein thermoplastisches oligomeres Olefin zugesetzt, welches vorher mit Maleinsäureanhydrid (MSA) modifiziert wurde. Eine Reaktion zwischen dem Polyamid, dem TPU und dem MSA-modifiziertem Olefin wird mit dem Zusatz organischer Peroxide erreicht. Nachteilig ist hier der Zusatz eines Verträglichkeitsvermittlers, was zusätzliche Kosten verursacht dessen homogene Verteilung im Polyamid/TPU-Compound sehr schwierig ist.

## Ziel der Erfindung

Ziel der vorliegenden Erfindung ist ein modifiziertes Polyamid mit erhöhter Schlagzähigkeit bei Raumtemperatur und in der Kälte und mit hohem E-Modul, das als Konstruktionswerkstoff geeignet und ökonomisch vorteilhaft herzustellen ist.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein modifiziertes Polyamid mit erhöhter Schlagzähigkeit nach einem technologisch einfachen Verfahren herstellbar, zu entwickeln.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß ein Compound durch Schmelzmischung bei 200 bis 280°C, bevorzugt 210 bis 240°C, bestehend aus

A) 70 bis 99, bevorzugt 75 bis 90 Masseanteil in % eines Polyamides, insbesondere eines Poly- $\epsilon$ -caprolactams (PA-6), mit einer Lösungsviskosität von 2 bis 3,5 und

B) 1 bis 30, bevorzugt 10 bis 25 Masseanteil in %, eines thermoplastischen Polyurethans, das aus langkettigen Hydroxylverbindungen, wie Polyestern und/oder Polyethern mit einer molaren Masse von 500 bis 3000, kurzkettigen aliphatischen und/oder aromatischen Diolen mit einer molaren Masse von weniger als 250 und aromatischen und/oder aliphatischen Diisocyanaten gebildet ist und in welchem vor der Compoundierung mit dem Polyamid

a) 0,1 bis 10, bevorzugt 0,5 bis 5 Masseanteil in % eines Radikalbildners mit einer Reaktionstemperatur oberhalb von 190°C und

b) 0,1 bis 3, bevorzugt 0,5 bis 2 Masseanteil in %, von Stabilisatoren in Form von 50 bis 100 Masseanteil in %, bezogen auf die Stabilisatormasse, an sterisch gehinderten Aminen und/oder 50 bis 100 Masseanteil in %, bezogen auf die Stabilisatormasse, an organischen Phosphiten und/oder Phosphoniten homogen in dem thermoplastischen Polyurethan verteilt sind, ohne daß es dabei zu einer Reaktion des Radikalbildners kommt.

Wesentlich für die Wirkung des thermoplastischen Polyurethans als Schlagzähkomponente ist die feindisperse Verteilung im PA 6 mit einer mittleren Partikelgröße von 0,01 bis 20, insbesondere von 0,05 bis 5  $\mu$ m.

Dabei wurde gefunden, daß die feindisperse Verteilung des TPU allein für die angestrebte Schlagzähigkeit des PA 6 noch nicht ausreicht. Dazu ist vielmehr eine zumindest teilweise Vernetzung des Polyurethans mit PA 6 sowie eine radikalsch initiierte Pfropfreaktion des PA 6 auf das TPU in der Phasengrenzfläche der TPU-Partikel zur PA 6-Matrix erforderlich. Diese teilweise Vernetzung des TPU und die Pfropfreaktion des PA 6 auf das TPU wird überraschenderweise dadurch erreicht, daß dem TPU vor der Compoundierung mit dem PA 6 Radikalbildner in einer Konzentration von 0,1 bis 10, bevorzugt 0,5 bis 5 Masseanteil in %, zugemischt werden, deren Reaktionstemperatur oberhalb von 190°C liegt. Auf diese Weise wird bewirkt, daß die Radikalkonzentration bei der Aufschmelztemperatur des PA 6 noch ausreichend sowohl für eine TPU-Vernetzung als auch für die Pfropfreaktion des PA 6 auf das TPU ist.

Als geeignete Radikalbildner erweisen sich z. B. 2,5-Dimethyl-2,5-bis (tert.butylperoxy) hexan 3 und/oder Ethyl-oxi-benzoyllaurohydroximat.

Die erfindungsgemäßen modifizierten Polyamide aus PA 6 und TPU zeichnen sich neben der erhöhten Kerbschlagzähigkeit durch eine gute Verarbeitbarkeit aus. Es lassen sich daraus verschiedenartige Halbzeuge und Formteile mit homogener und glatter Oberfläche extrudieren und spritzgießen, die ohne Fehlstellen und Schattierungen nachträglich einfärbbar und lackierbar sind.

Der durch den Elastomerezusatz zwangsläufig bedingte Abfall der Zugfestigkeit und des E-Moduls (Tabelle 1) bewegt sich, bedingt durch die erfindungsgemäße Zusammensetzung des modifizierten Polyamids in den für hochwertige Konstruktionswerkstoffe geforderten Grenzen.

Das beschriebene modifizierte PA 6 kann in bekannter Weise mit 5 bis 60 Masseanteile in % anorganischer oder organischer Fasern verstärkt und/oder mit 50 bis 60 Masseanteile in % anorganischer Füllstoffe gefüllt werden. Ebenso ist der Zusatz von 0,1 bis 5 Masseanteile in % der für Polyamide bekannten Pigmente und Farbstoffe möglich.

### Anwendungsbeispiele

#### Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

In ein thermoplastisches Polyurethanelastomer mit einer Härte von Shore A = 80 auf Basis eines langkettigen Polybutylenethylenadipats mit einer mittleren molaren Masse von 2000, 1,4-Butandiol, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Paraffinöl und 2,2',8,8'-Diisopropyl-1,1'-diphenylcarbodiimid als Stabilisator wurden bei einer maximalen Masstemperatur von 180°C 0,8 Masseanteil in % eines sterisch gehinderten Amins (in diesem Fall Tinuvin 622 der Firma Ciba Geigy AG), 0,2 Masseanteil in % eines organischen Phosphonites (in diesem Fall Irgafos P-EPQ der Firma Ciba Geigy AG) eingearbeitet. Aus 90 Masseanteil in % eines Poly- $\epsilon$ -caprolactams (PA 6) mit einer Lösungsviskosität von 2,0 und 10 Masseanteil in % des oben beschriebenen thermoplastischen Polyurethans wurde auf einem Zweischneckenextruder ein Compound in der Weise hergestellt, daß das Polyurethan feindispers in dem PA 6 verteilt war. Die Temperaturen des Extruders waren wie folgt eingestellt:

Zylinderzone 1	225°C	Düse	210°C
Zylinderzone 2	235°C		
Zylinderzone 3	235°C		
Zylinderzone 4	225°C		
Zylinderzone 5	215°C		

Anhand von elektronenmikroskopischen Aufnahmen konnte nach der Compoundierung eine mittlere Partikelgröße von 0,3 bis 1  $\mu$ m ermittelt werden. Aus dem Compoundgranulat wurden Prüfkörper gespritzt und im spritztrockenen Zustand die mechanischen Eigenschaften ermittelt. Die Ergebnisse sind zusammen mit denen von reinem PA 6, welches den gleichen thermischen Belastungen unterlag, in Tabelle 1 dargestellt.

Der Zusatz des thermoplastischen Polyurethanelastomeren ohne Pfropfreaktionen des PA 6 auf das TPU in den Phasengrenzflächen bringt zwar bereits einen Anstieg der Kerbschlagzähigkeit bei Raumtemperatur um 16,4%, der aber noch nicht befriedigen kann.

**Beispiel 2**

In das gleiche thermoplastische Polyurethan wie in Beispiel 1 wurde neben den dort angegebenen Stabilisatoren 1 Masseanteil in % Ethyl-oxi-benzoyllaurohydroximat (Trigonox 107 der Firma Akzo Chemie) eingearbeitet. Das gleiche PA 6 wie in Beispiel 1 wurde mit dem Polyurethan mechanisch gemischt, in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 auf einem Zweischnckenextruder compoundiert und aus dem Compoundgranulat im spritztrockenen Zustand Prüfkörper gespritzt.

Nach den elektronenmikroskopischen Aufnahmen von Kryobruchflächen der Prüfkörper muß auf eine wesentlich erhöhte Wechselwirkung in den Phasengrenzflächen der PA-6-Matrix zu den dispersen TPU-Partikeln geschlossen werden, da keine ausgeprägten Phasengrenzen mehr erkennbar sind. Die Ursache dafür sind die radikalisch initiierten Pfropfreaktionen des PA 6 auf das TPU in den Phasengrenzflächen. Das führt zu einer Steigerung der Kerbschlagzähigkeit um 63,4%, wobei sich der Abfall von Zugfestigkeit und  $\epsilon$ -Modul in den Grenzen bewegt, die für Konstruktionswerkstoffe gegeben sind (Tabelle 1). Die Wärmeformbeständigkeit in Form der Vicat-Temperatur wurde nicht verschlechtert.

**Beispiel 3**

Das für die Beispiele 1 und 2 verwendete PA 6 wurde in den Einfülltrichter des Extruders dosiert und das gleiche wie in Beispiel 2 verwendete thermoplastische Polyurethanelastomer mit einem Gehalt von 1 Masseanteil in % Trigonox 107 an der Stelle in den Zweischnckenextruder dosiert, wo das PA 6 schon als Schmelze vorlag.

Das erhaltene Compoundgranulat zeigte nach dem Verspritzen zu Prüfkörpern die gleiche Struktur, wie sie anhand der elektronenmikroskopischen Aufnahmen an Material am Beispiel 2 nachweisbar waren. Die Steigerung der Kerbschlagzähigkeit lag bei 77,6% (Tabelle 1), bei annähernd gleichen Werten wie in Beispiel 2 für die anderen Kriterien.

**Tabelle 1**

Polyamid 6 (Masseanteil in %)	100	90	90	90
TPU, Shore A = 80 (Masseanteil in %)	-	10	10	10
Trigonox 107 (Masseanteil in %)	-	-	1	1
Technologie	Beisp. 1	Beisp. 1	Beisp. 2	Beisp. 3
Reißfestigkeit (MPa)	71,0	63,7	58,7	59,2
Biegemodul bei 23°C, $E_{b,23^\circ\text{C}}$ (GPa)	2,95	2,34	2,24	2,24
Biegemodul bei -40°C, $E_{b,-40^\circ\text{C}}$ (GPa)	3,28	2,95	2,90	2,98
Kerbschlagbiegefestigkeit $a_n$ 23°C ( $\text{kJm}^{-2}$ )	13,4	15,6	22,9	23,8
Vicat-Temperatur (°C)	216,3	215,7	216,2	214,8