P02 01073

KÖZZÉTÉTELI PÉLDÁNY

SOK ELÁGAZÁST TARTALMAZÓ KOPOLIAMID, ILYEN SOK ELÁGAZÁST TARTALMAZÓ KOPOLIAMID ALAPÚ KÉSZÍTMÉNYEK ÉS ELJÁRÁS ELŐÁLLÍTÁSUKRA

Kivonat

A találmány sok elágazást tartalmazó kopoliamidokra (HBPA-k), ezek előállítására és adalékanyagként, különösen hőrelágyuló polimer készítmények ömledékének viszkozitását módosító szerként történő alkalmazására vonatkozik.

A kopoliamidot

az A-R-B_f képletű monomer, ahol

A és B jelentése egymással reagálni képes polimerizációs funkcióscsoportok, R jelentése szénhidrogén alapú csoport és f jelentése az egy monomerre jutó B helyettesítők teljes száma (előnyösen $2 \leq f \leq 10$); és

az A'-R'-B' képletű monomer vagy az ennek megfelelő laktámok, ahol A', B' és R' jelentése rendre az A, B, és R jelentéseivel azonos,

reagáltatásával állítjuk elő, ahol a képletekben szereplő

R vagy R' csoportok egyike alifás, cikloalifás vagy arilalifás csoport,

például A jelentése aminocsoport és B jelentése karboxilcsoport vagy A jelentése karboxilcsoport és B jelentése aminocsoport és f értéke 2, továbbá

A' jelentése aminocsoport és B' jelentése karboxilcsoport vagy A' jelentése karboxilcsoport és B' jelentése aminocsoport.

Így az A-R-B_2 képletű vegyület például 5-aminoizoftálsav vagy 3,5-diaminobenzoesav és az A'-R'-B' képletű vegyület például ε-kaprolaktám.

jellemző ábra: 0

A találmány kiterjed a találmány szerinti HBPA hozzáadásával készült polimerkészítmények (PA) alkalmazásával előállított szálakra, rostokra, filmekre és öntött alkatrészekre is.

P02 01073 KÖZZÉTÉTELI PÉLDÁNY

A1

SOK ELÁGAZÁST TARTALMAZÓ KOPOLIAMID, ILYEN SOK ELÁGAZÁST TARTALMAZÓ KOPOLIAMID ALAPÚ KÉSZÍTMÉNYEK ÉS ELJÁRÁS ELŐÁLLÍTÁSUKRA

A találmány sok elágazást tartalmazó polimerekre vonatkozik, amelyek dendrit polimerként vagy fraktális polimerként is ismertek. Ezek több funkcióscsoportot tartalmazó monomerek háromdimenziós térhálójából állnak, amely monomereket például amid típusú kondenzációs reakcióban reagáltatták egymással.

Közelebbről, a találmány több funkcióscsoportot tartalmazó monomerek, például három funkcióscsoportot és két funkcióscsoportot tartalmazó monomerek reakciójával előállított sok elágazást tartalmazó kopoliamidokra vonatkozik, ahol mindegyik monomer legalább két különböző reaktív polimerizációs funkcóscsoportot tartalmaz.

A találmány kiterjed a sok funkcióscsoportot tartalmazó polimerek polimerkészítmények töltőanyagaként vagy adalékanyagaként történő alkalmazására, és ezen készítmények is találmányunk tárgyát képezik.

A találmány kiterjed a sok elágazást tartalmazó poliamid és az ezeket tartalmazó készítmények előállítási eljárására is.

A sok elágazást tartalmazó polimerek általában néhány nm és néhányszor 10 nm közötti méretűek és lényegében globuláris formában vannak. Ezen fraktális polimerek kristályossága és préselhetősége nagyon kicsi és nem zsugorodnak. Globuláris szerkezetüket tekintve viszkozitásuk olvadt állapotban kisebb, mint a hasonlóan nagy molekulatömegű lineáris polimereké. Kimutatták, hogy bizonyos fraktális polimerek módosítják a nagy molekulatömegű és nagy viszkozitású lineáris polimereket tartalmazó polimerkészítmények reológiai tulajdonságait (ömledék viszkozitást).

Kim, Y. H. és Webster, O. W. AB_2 típusú monomerekből állítottak elő sok elágazást tartalmazó polifenilineket (például 5-dibrómfenilbórsav és 3,5-dihalogénfenil típusú Grignard-reagens/palládium-nikkel katalizátor) [Mocromolecules; 25, 5561-5572 (1992)]. Kim és Webster leírták, hogy a polisztirolok ömledékének viszkozitásában csökkenést észleltek, amikor ezeket a fent említett sok elágazást tartalmazó polifenilénekkel keverték össze.

Khadir és Gauthier dendrit szerkezetű sok elágazást tartalmazó makromolekulákat tartalmazó elágazó polimereket ismertettek [Polymeric materials science and engineering PMSE. 77, Meeting Septemeber 8-11. (1997)]. Ezeket a sok elágazást tartalmazó polimereket részben klórmetilezett lineáris polisztirol polisztiril-anionokkal végbemenő reakciójával állították elő. Ezáltal olyan magot kaptak, amelyre különböző reakciókkal, különösen klórmetilezéssel elágazó polimerek egymást követő generációját ojtották. A szerzők kimutatták, hogy ezen elágazó polimerek módosítják a lineáris polimerek, például a polisztrirol és a polimetil-metakrilát reológiai tulajdonságait. A sok elágazást tartalmazó polimerek különösen az ömledék viszkozitását csökkentik vagy növelik jelentős mértékben.

Az ömledék reológiai tulajdonságának módosítószereként ismert sok elágazást tartalmazó polimerek polifenilének és polisztirolok, amelyek csak lineáris polimerekkel alkalmazhatók, feltéve hogy ezek a lineáris polimerek olyan polimerizációs funkcióscsoportokat tartalmaznak, amelyek kémiailag összeférnek a fent említett sok elágazást tartalmazó polimerekkel. Ennek eredménye, hogy utóbbi polimerek kémiailag nem összeférhetők például a poliamidokkal, és ezért nem használhatók utóbbiak reológiai módosítószereként.

A sok elágazást tartalmazó poliamidok (HBPA) ismertek.

Ilyen dendrit szerkezetű poliamidokat ismertettek a WO 92/08749 számú nemzetközi szabadalmi bejelentésben, amelyben A-R-B_2 általános képletű monomerekből egylépéses polimerizációs eljárásban sok elágazást tartalmazó poliamid típusú és sok elágazást tartalmazó poliészter típusú polimereket állítottak elő. A kapott sok elágazást tartalmazó polimerek nagy molekulatömegű globuláris polimerek, amelyek perifériáikon sok speciális funkcióscsoportot tartalmaznak. A polimerizációban reaktív A és B funkcióscsoportok olyan aromás vegyületekből származnak, mint a fenil-, naftil-, bifenil-, deifenil-éter-, difenil-szulfon- és benzofenol-származékok. A fenti nemzetközi bejelentés szerinti kopolimereket A-R-B_2 típusú három funkcióscsoportot tartalmazó aromás monomerek és adott esetben A-R-B típusú két funkcióscsoportot tartalmazó monomerek kopolimerizációjával állították elő. Kopolimerizációban reaktív AB funkcióscsoportoknak tekintik a következőket: hidroxil-, karboxil- és aminocsoport.

A WO 97/26294 számú nemzetközi szabadalmi bejelentésben sok elágazást tartalmazó poliamid típusú polimert ismertettek, amely AQB_x típusú sok funkcióscsoportot tartalmazó monomeregységeket tartalmazott, ahol X jelentése 2 vagy ennél nagyobb szám, Q jelentése 1,3,5-triazin-csoport, amely 2-es, 4-es, 6-os helyzetben aminokkal helyettesített. Ezek az aminocsoportok A és B polimerizációs funkcióscsoportokat tartalmazó csoportokat hordoznak, mint az amino- és a karboxilcsoport.

A WO 93/09162, WO 95/06080 és WO 95/06081 számú nemzetközi szabadalmi bejelentésekben ojtott és nem-ojtott, térhálósított és nem-térhálósitott fraktális polimereket ismertettek, amelyeket lineáris polimerekkel kombináltak vagy nem kombináltak. A szóban forgó fraktális polimerek kopoliamidok, amelyeket például AB_2 típusú há-

rom funkcióscsoportot tartalmazó monomerek (például 5-amino-izoftálsav, AIPA), AB típusú két funkcióscsoportot tartalmazó monomerek (például para-aminobenzoesav, PAB) és B_3 típusú több funkcióscsoportot tartalmazó monomerek (például 1,3,5-benzol-trikarbonsav) reakciójával állítottak elő, utóbbit viszonylag kis mennyiségben alkalmazták az AB_2-höz és az AB-hez képest.

Ezek a háromdimenziós poliemerek tehát külső részeiken elektrofil vagy nukleofil egységeket tartalmazó aromás ismétlődő egységekből állnak (a polimerizációban reaktív A, B funkcióscsoportok a karboxil- vagy az aminocsoport). Ebben a nemzetközi szabadalmi leírásban a fent említett fraktális polimerekből képződött magot tartalmazó csillagpolimereket is ismertettek, amelyek perifériáin ojtott lineáris polimerláncok voltak.

A 2 766 197 számú francia szabadalmi bejelentésben faalakzatú véletlenszerű szekvenciájú, hőrelágyuló kopoliamidot mutattak be. A kopoliamidot az alábbi reakcióval állították elő:

- több funkcióscsoportot tartalmazó monomer, amely legalább három reaktív A-R-B_2 funkcióscsoportot (amino- vagy karboxilcsoportot) tartalmaz, például 5-aminoizoftálsav vagy 6-undekándisav és
- AB két funkcióscsoportot tartalmazó monomer (például ε-kaprolaktám), amelyet rendszerint PA-6 típusú lineáris poliamidok előállításában használnak.

Az AB_2 több funkcióscsoportot tartalmazó monomerek és az AB két funkcióscsoportot tartalmazó monomerek mólszázalékban kifejezett aránya $0{,}01 \leq AB_2/AB \leq 5$.

Ilyen körülmények között a lineáris poliamidhoz adagolt faalakzatú véletlenszerű poliamidok nem képesek hatást gyakorolni a lineáris poliamidok olvadékban mutatott reológiai tulajdonságaira. Ezen

eredmény megvalósítása céljából a dendrit poliamidokat molekuláris szinten kell elegyíteni a lineáris poliamidokkal. Ennek alapján azt mondhatjuk, hogy a HBPA-k nem szilárdnak, hanem hőrelágyulónak kellene lenniük a lineáris poliamidok olvadáspontján, amelybe az ömledékben mutatott viszkozitás módosítása céljából be vannak keverve.

Meg kell jegyeznünk, hogy a szakirodalomban nem ismertettek kielégítő megoldást a sok elágazást tartalmazó poliamidokra vonatkozóan, amelyek egyrészt lineáris vagy elágazó poliamidokkal összeférhetőek, másrészt molekuláris szinten elegyíthetőek, vagy legalább diszpergálhatók az olvadt lineáris vagy elágazó poliamidokban, ezáltal hozzáférhetővé válnak a HBPA számára, amely a lineáris vagy elágazó polimerek ömledékben mutatott reológiai tulajdonságait módosítani képesek.

Előnyös lenne a dendrit polimerek családját olyan új, sok elágazást tartalmazó háromdimenziós poliamid polimerszerkezetekkel módosítani, amelyek tulajdonságai számos alkalmazásban hasznosíthatók.

Találmányunk egyik alapvető célja a szakirodalomban mutatkozó hiányosságok kiküszöbölése egy új, sok elágazást tartalmazó kopoliamiddal, amelynek előállítása során az alábbiakat reagáltatjuk:

legalább egy (I) általános képletű

$$A\text{–}R\text{-}B_f \qquad (I)$$

monomer, amely képletben

A jelentése egy első típusú, polimerizációban reaktív funkcióscsoport,

B jelentése egy második típusú, polimerizációban reaktív funkcióscsoport, amely az A helyettesítővel reakcióba képes lépni,

R jelentése szénhidrogén alapú csoport, amely adott esetben heteroatomokat tartalmaz, és

f értéke egy monomerben jelenlévő reaktív funkcióscsoportok teljes száma, mégpedig: $f \geq 2$, előnyösen $2 \leq f \leq 10$; és

legalább egy (II) általános képletű

$$A'-R'-B' \qquad (II)$$

két funkcióscsoportot tartalmazó monomer, vagy a megfelelő laktámok, amelyek képletében

A', B' és R' jelentése azonos fentebb az (I) általános képletben A, B és R jelentésénél megadottakkal;

ahol az (I)/(II) mólarány a következő:

$$0{,}05 < I/II \text{ és}$$

előnyösen $$0{,}125 \leq I/II \leq 2;$$

továbbá az (I) vagy (II) általános képletű monomerek legalább egyikében az R vagy R' csoportok legalább egyike alifás, cikloalifás vagy arilalifás csoport.

Ezek az új dendrit polimerek - különösen a sok elágazást tartalmazó HBPA poliamidok - eredeti szerkezettel rendelkeznek, ami az A'-R'-B' általános képletű két funkcióscsoportot tartalmazó monomerek megfelelően megválasztott arányának jelenlétéből származik.

Az (I) és (II) általános képletű monomerekben az A, B vagy A', B' funkcióscsoportokat tartalmazó nem aromás szénhidrogén alapváz jelenléte olyan jellemző tulajdonság, ami lehetővé teszi a találmányunk szerinti kitűnő tulajdonságú sok elágazást tartalmazó polimerek előállítását.

Ráadásul ezek a polimerek teljes mértékben kielégítő funkcionális töltőanyag tulajdonságot mutatnak a polimerkészítményekben. A sok elágazást tartalmazó poliamidokat (HBPA-k) tekintve például azt figyelték meg, hogy rendkívül kompatibilisek a lineáris poliamidokkal

és ezek ömledékében diszpergálhatók, különösen a PA-6-ban, és így nyíróerő hatására viszkozitást növelő vagy viszkozitást csökkentő tulajdonságot biztosítanak ezeknek. A találmányunk szerinti sok elágazást tartalmazó polimerek, különösen a HBPA-k, javítani képesek az olyan polimerek– például a poliamid – húzó igénybevétel esetén mutatott mechanikai tulajdonságait (rugalmassági modulus, szakadási nyúlás és szakító szilárdság), amelybe bekeverjük.

Az új dendrit polimerek visszaszorítják a kristályosodást és ezáltal csökkentik a polimer kristályosságát, amelyben funkcionális töltőanyagként adagoltuk. Így átlátszó töltött polimerek előállítása válik lehetővé.

A találmányunk szerinti sok elágazást tartalmazó polimerek növelik az olyan lineáris vagy elágazó polimerek üveges átalakulási hőmérsékletét, amelyekhez ezeket adagoljuk.

A dendrit poliamid típusú polimerek további előnye, hogy előállításuk egyszerű és költségkímélő módon megvalósítható.

Találmányunk egy előnyös kiviteli alakját olyan, sok elágazást tartalmazó kopoliamid képezi, ahol az

(I) és (II) általános képletű monomerekben lévő szénhidrogén alapú R és R' csoportok az alábbiak lehetnek:

i) legalább egy egyenes vagy elágazó láncú alifás csoport;

ii) legalább egy cikloalifáscsoport; és/vagy

iii) legalább egy aromás csoport, amely egy vagy több aromás gyűrűt tartalmaz; és/vagy

iv) legalább egy arilalifás csoport, amely i), ii), iii) és iv) csoportok adott esetben helyettesítve lehetnek és/vagy heteroatomokat tartalmazhatnak; és

ahol

- A vagy A' jelentése egy amin vagy aminsó típusú vagy egy sav, észter, savhalogenid vagy amid típusú reaktív funkcióscsoport;
- B vagy B' jelentése egy sav, észter, savhalogenid vagy amidtípusú vagy egy amin vagy aminsó típusú reaktív funkcióscsoport.

Tehát az A, B, A' és B' polimerizációban reaktív funkcióscsoportok karboxil- vagy amin-funkcióscsoportok.

Találmányunk ismertetése során „karboxil-funkcióscsoport" kifejezésen, bármilyen karbonsav, észter vagy anhidrid funkciót tartalmazó csoportot értünk.

Amikor A vagy A' jelentése egy amin vagy egy aminsó, akkor B vagy B' jelentése egy sav, egy észter, egy sav-halogenid vagy egy amid, vagy fordítva.

Megjegyezzük, hogy 0,5 mól vagy ennél nagyobb (I)/(II) mólaránynál a találmányunk szerinti sok elágazást tartalmazó polimer viszkozitása nyíró igénybevétel hatására csökkenni kezd. Elmélet felállításának igénye nélkül úgy gondoljuk, ez azzal magyarázható, hogy (I)/(II) = 0,5 érték alatt a szerkezet viszonylag kevés elágazást tartalmaz, míg (I)/(II) = 0,5 érték fölött a dendrit szerkezet kifejezettebb globuláris szerkezetté válik.

Találmányunk egy előnyös változata szerint a sok elágazás tartalmazó polimer néhány különböző (I) általános képletű monomer és néhány különböző (II) általános képletű monomer keverékéből állhat, feltéve, hogy ezen monomerek legalább egyike alifás, cikloalifás vagy arilalifás.

Az (I) általános képletű sok funkcióscsoportot tartalmazó monomerek és (II) általános képletű két funkcióscsoportot tartalmazó monomerek mellett találmányunkhoz tartoznak az olyan, sok elágazást

tartalmazó polimerek is, amelyek alkotóelemként „mag" típusú egy funkcióscsoportot vagy több funkcióscsoportot tartalmazó (III) általános képletű monomereket és/vagy „lánckorlátozó" típusú egy funkcióscsoportot tartalmazó (IV) általános képletű monomereket is tartalmaznak.

A találmányunk szerinti kopoliamidban és/vagy sok elágazást tartalmazó észterben adott esetben jelenlévő „mag" típusú monomerek a (III) általános képlettel

$$R^1(B'')_n \qquad \text{(III)}$$

írhatók le, amely képletben

R^1 jelentése helyettesített vagy helyettesítetlen szénhidrogén alapú csoport, például szilikon, egyenes vagy elágazó alkil-, aromás, alkilaril-, arilalkil- vagy cikloalifáscsoport, amely telítetlen kötéseseket és/vagy heteroatomokat tartalmazhat;

B'' jelentése a B vagy B' helyettesítővel azonos tulajdonságú reaktív funkcióscsoport;

n ≥ 1, előnyösen $1 \leq n \leq 100$.

A találmányunk szerinti sok elágazást tartalmazó kopoliamidban adott esetben jelenlévő „lánckorlátozó" típusú monomerek a (IV) általános képlettel

$$R^2(A'')_n \qquad \text{(IV)}$$

írhatók le, amely képletben

R^2 jelentése helyettesített vagy helyettesítetlen szénhidrogén alapú csoport, például szilikon, egyenes vagy elágazó láncú alkil-, aromás, arilalkil-, alkilaril- vagy cikloalifáscsoport, amely egy vagy több telítetlen kötést és/vagy egy vagy több heteroatomot tartalmazhat;

A'' jelentése az A vagy A' helyettesítővel azonos tulajdonságú reaktív funkcióscsoport.

Találmányunk egy előnyös kiviteli alakjában a (II) általános képletű két funkcióscsoportot tartalmazó monomerek legalább egy része előpolimer formában van.

Ugyanez a helyzet a (III) általános képletű „mag" típusú monomereknél, sőt a (IV) általános képletű „lánckorlátozó" típusú monomereknél is.

Az R^1 és R^2 helyettesítők előnyösen olyan funkcióscsoportokat tartalmaznak, amelyek sok elágazást tartalmazó kopolimerekre jellemző tulajdonságot biztosít annak. Ezek a funkcióscsoportok a HBPA polimerizációja folyamán nem lépnek reakcióba az A, B, A' vagy B' funkcióscsoportokkal.

Találmányunk egy előnyös kiviteli alakjában f értéke 2, így az (I) általános képletű három funkcióscsoportot tartalmazó monomer az ARB_2 általános képlettel írható le, ahol A jelentése amin-funkcióscsoport, B jelentése karboxil-funkcióscsoport és R jelentése aromás csoport.

A találmányunk szerinti (I) és (II) általános képletű monomerekből előállított sok elágazást tartalmazó polimer olyan elágazó szerkezetekhez kapcsolódhat, amelynek fókuszpontját az A funkcióscsoport alkotja és perifériáján B végcsoportokat hordoz. Amikor (III) általános képletű monomerek vannak jelen, ezek képezik a magokat. A sok elágazást tartalmazó polimer előnyösen (IV) általános képletű egy funkcióscsoportot tartalmazó „lánckorlátozó" monomereket tartalmazhat, amelyek a találmányunk szerinti dendrimerek perifériáján helyezkednek el.

Ezen túlmenően a (II) általános képletű két funkcióscsoportot tartalmazó monomerek a háromdimenziós szerkezetben a térköztartó

elemek. Ezekkel szabályozható az elágazások sűrűsége és ezektől erednek a találmányunk szerinti sok elágazást tartalmazó polimerek előnyös tulajdonságai.

A (III) és (IV) általános képletű monomerekkel szabályozható a molekulatömeg.

Az (I) általános képletű monomert előnyösen például az alábbiak közül választjuk:

- 5-aminoizoftálsav,
- 6-aminoundekándisav,
- 3-aminopimelin-disav,
- aszparaginsav,
- 3,5-diaminobenzoesav,
- 3,4-diaminobenzoesav,
- lizin vagy
- ezek keveréke.

Az (I) általános képletű két funkcióscsoportot tartalmazó monomer előnyösen például az alábbi lehet:

- ε-kaprolaktám, és/vagy a megfelelő aminosav: aminokapronsav, és/vagy
- para- vagy meta-aminobenzoesav, és/vagy
- 11-aminoundekánsav, és/vagy
- laurillaktám és/vagy a megfelelő aminosav: 12-aminododekánsav.

A (II) általános képletű két funkcióscsoportot tartalmazó monomerek általában a hőrelágyuló lineáris poliamidok előállításában használt monomerek lehetnek. Ezek közül megemlíthetők az ω-aminoalkánsav-származékok, amelyek 4-12 szénatomot tartalmazó szénhidrogén alapú láncot tartalmaznak, vagy az ezen aminosavakból származó laktámok, mint az ε-kaprolaktám.

Több típusú (II) általános képletű monomer is használható egyidejűleg. A különböző típusú (II) általános képletű monomerek használata lehetővé teszi a sok elágazást tartalmazó kopoliamidok és/vagy a hőrelágyuló polimert és az említett sok elágazást tartalmazó kopoliamidot tartalmazó mátrixon alapuló készítmények üveges átalakulási hőmérsékletének módosítását és szabályzását.

A találmányunk megvalósításánál alkalmazott két funkciós-csoportot tartalmazó (II) általános képletű monomer előnyösen ε-kaprolaktám.

A (III) általános képletű monomerek például a következők:

- 6-36 szénatomot tartalmazó telített alifás dikarbonsavak, mint például adipinsav, azelainsav, szebacinsav vagy dodekánsav,
- diprimer-diaminok, előnyösen 6-36 szénatomos egyenes vagy elágazó láncú telített alifás diaminok, mint például a hexametiléndiamin, trimetilhexametiléndiamin, tetrametilén--diamin vagy a n-xiloldiamin,
- polimer-vegyületek, mint az aminopolioxialkilének, amelyek JEFFAMINE® kereskedelmi néven szerezhetők be,
- amino-szilikon-lánc, például a monoamino- vagy diamino--polidimetilxiloxán,
- aromás vagy alifás monoaminok,
- aromás vagy alifás monosavak, vagy
- aromás vagy alifás triaminok vagy trisavak.

Előnyös (III) általános képletű „mag" típusú monomerek a hexametiléndiamin és az adipinsav, a JEFFAMINE® T403 (Huntsman), a 1,3,5-benzoltrikarbonsav és a 2,2,6,6-tetra(ß-karboxietil)ciklohexanon.

Találmányunk egy másik előnyös kiviteli alakja szerint a (IV) általános képletű monomerek (I) általános képletű két funkciós-csoportot tartalmazó monomerekre vonatkoztatott mólaránya az alábbi:

$$\frac{(IV)}{(I)} \leq 10$$

előnyösebben

$$\frac{(IV)}{(I)} \leq 5$$

még előnyösebben

$$0 = \frac{(IV)}{(I)} \leq 2.$$

A (III) általános képletű „mag" típusú több funkcióscsoportot tartalmazó monomereknek az (I) általános képletű több funkcós-csoportot tartalmazó monomerekre vonatkoztatott mólaránya az alábbiak szerint határozható meg:

$$\frac{(III)}{(I)} \leq 1$$

előnyösebben

$$\frac{(III)}{(I)} \leq 1/2$$

még előnyösebben

$$0 \leq \frac{(III)}{(I)} \leq 1/3.$$

A találmányunk szerinti megoldásban a sok elágazást tartalmazó kopoliamid előnyösen olyan részecskék formájában van, amelyek mindegyike egy vagy több elágazó szerkezetet tartalmaz. Ezen kopoliamid másik előnyös tulajdonsága, hogy az alábbi funkcióscsoportokat tartalmazza:

- az elágazó szerkezet(ek) fókuszpontjában (III) általános képletű monomerek, amelyek adott esetben a szóba jövő funkcióscsoportot vagy funkcióscsoportokat tartalmazzák, és/vagy
- az elágazó szerkezet perifériáján (IV) általános képletű monomerek, amelyek adott esetben a szóba jövő funkcióscsoportot vagy funkcióscsoportokat tartalmazzák és/vagy
- adott esetben az aktuális szerkezeten belül a szóba jövő funkcióscsoportok a (II) általános képletű monomerekből erednek.

Tekintve, hogy az előállítás is találmányunk részét képezi, hangsúlyozni kívánjuk, hogy a találmányunk szerinti sok elágazást tartalmazó kopoliamidok olyan eljárással állíthatók elő, amelynek során lényegében egy polikondenzációs reakciót hajtunk végre, amelyben (I) általános képletű monomereket és (II) általános képletű monomereket reagáltatunk egymással és adott esetben (III) és/vagy (IV) általános képletű monomerekkel; a reakciót megfelelő hőmérsékleten és nyomáson végezzük.

A polimerizációt ömledékben, oldatban vagy szilárd állapotban, előnyösen ömledékben vagy oldatban végezzük, ahol oldószerként előnyösen a (II) általános képletű oldószert használjuk.

A találmányunk szerinti sok elágazást tartalmazó polimerek szintézisét legalább egy polikondenzációs katalizátor és adott esetben legalább egy antioxidáns jelenlétében végezhetjük, amely katali-

zátorok és antioxidáns vegyületek a szakirodalomban ismertek. Példaképpen katalizátorként megemlíthetők a foszforszármazékok, mint a foszforsav, foszforossav, hipofoszforsav, a fenilfoszfonsavak, mint a 2-(2'-piridil)etilfoszfonsav; és a foszfitek, mint a trisz(2,4-di-terc-butilfenil)foszfit. Antioxidánsként megemlíthetők a kétszeresen gátolt fenol alapú antioxidánsok, mint az N,N'-hexametilén-bisz(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinamid) és az 5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil-szulfid.

A polikondenzációs polimerizációt például olyan körülmények között és olyan eljárás szerint végezzük, amely ekvivalens a megfelelő (II) általános képletű monomereket tartalmazó lineáris poliamid előállításánál használttal.

Találmányunk egyik célja sok elágazást tartalmazó kopoliamidon alapuló, funkcióscsoportokat tartalmazó vegyületek előállítása.

Találmányunk első kiviteli alakjában a funkcióscsoportokat olyan monomerek alkalmazásával alakítjuk ki, amelyek a kívánt kémiai funkcióscsoportokat vagy csoportokat hordozzák. Megemlíthetők például az etoxilezett vagy szulfonált funkcióscsoportok. A funkcióscsoportok az amid-funkcióscsoportok különböző funkcióscsoportjai vagy egységei, amelyeket az (I), (II), (III) vagy (IV) általános képletű monomerek legalább egyike hordozza. Ezek a vegyületek úgy állíthatók elő, hogy (I) általános képletű monomereket egymással és (I) általános képletű monomerekkel polikondenzációs reakciónak vetünk alá, ahol a (II) általános képletű monomerek szintén reagálnak egymással és adott esetben (III) és/vagy (IV) monomerekkel, amely monomerek közül legalább egy az amidkötés képzéséhez szükséges kémiai funkcióscsoporttól eltérő kémiai funkcióscsoportot hordoz.

Találmányunk második kiviteli alakja szerint az adott funkcióscsoportokat úgy alakítjuk ki, hogy egy sok elágazást tartalmazó

kopoliamidot előállítás után megfelelő kezelésnek vetünk alá. Ez lehet például egy lánc végén lévő funkcióscsoport és egy kémiai vegyület közötti kovalens vagy ionos kötés vagy komplex kialakítása. Így a vegyület legalább a terminális funkcióscsoportok egy részéhez kötődik. Ezáltal lehetővé válik fémionok sok elágazást tartalmazó kopoliamidokkal való kombinálása például kationcserével vagy komplexképzéssel, vagy a láncvégek kémiai reakciókkal történő módosítása. Példaként megemlíthetők a láncvégi funkcióscsoportokhoz kovalens kötéssel kapcsolódó szerves alapú vegyületek. Megemlíthetők ezenkívül a fém- vagy fémoxid alapú ionok, fémionok és részecskék, ezek a terminális funkcióscsoportokhoz ionos vagy kelát kölcsönhatással kapcsolódnak.

A (II) általános képletű monomerek által hordozott láncvégi amin funkcióscsoportok például epoxicsoportokkal, akril- vagy metakril-származékokkal vagy maleinsav-anhidriddel reagáltathatók.

A találmányunk egy másik megvalósítási módját képező, funkcióscsoportok bevitelére szolgáló reakciók ömledékben vagy oldatban végezhetők.

A gyakorlatban például egy hidrofil funkcióscsoport bevitele a JEFFAMINE® típusú amino-polioxialkilénekből származó polioxialkilén gyökökkel biztosítható. Ezeket a funkcióscsoportokat előnyösen a (III) vagy (IV) általános képletű monomerek tartalmazzák.

A molekulaláncok végén vagy a molekulaláncokon belül legalább egy szulfonát funkcióscsoportot tartalmazó monomerek is alkalmazhatók. Ilyen monomerekként megemlíthetők például a szulfobenzoesav és a megfelelő nátrium-szulfinát, a szulfobenzilaminok és a megfelelő nátrium-szulfinát, és a szulfoizoftálsav vagy a megfelelő nátrium-szulfinát.

A találmányunk szerinti sok elágazást tartalmazó kopoliamidok számos előnyös tulajdonságot mutatnak, ennek következtében sokféle célokra alkalmazhatók.

Egyik ilyen alkalmazási lehetőség az ömledék állapotú lineáris vagy elágazó polimerekben, például poliamidokban reológiai módosítószerként történő alkalmazás. A poliamid előnyösen laktámok polimerizációjával előállított poliamid, például nylon-6.

Tehát a találmányunk szerinti sok elágazást tartalmazó kopoliamidok a hőrelágyuló készítményekkel szemben fellépő nyíró igénybevétel esetén viszkozitást növelő vagy csökkentő hatást gyakorolnak. Ennek eredményeképpen, és ez felel meg a találmányunk tárgyát képező első alkalmazásnak, a fent meghatározott vagy az itt bemutatott eljárással előállított sok elágazást tartalmazó kopoliamidok lineáris vagy elágazó polimerek, előnyösen poliamid ömledékek reológiai módosítószereként használhatók.

Találmányunk egy előnyös megvalósítási módja szerint a sok elágazást tartalmazó (ko)poliamidok ömledékek reológiai módosítószerei, amelyek közelebbről lineáris vagy elágazó poliamidok esetén alkalmazhatók.

A találmányunk szerinti sok elágazást tartalmazó kopoliamidok, tehát a hőrelágyuló polimerek ömledékének folyékonysági mutatószámának beállítására alkalmazhatók a különböző formázási eljárások által megszabott feltételek között, mint a fröccsöntés, fröccsöntés-fúvás, extrudálás-fúvás, szálképzés, filmkészítés, extrudálás.

Anélkül, hogy találmányunkat erre korlátoznánk a találmányunk szerinti nyíró igénybevétel esetén módosító hatású, sok elágazást tartalmazó polimerekkel kapcsolatban az alábbiak említhetők meg: rost-, szál- és filmgyártás, például extrudálás és öntött alkatrészek előállítása.

Találmányunk szerinti sok elágazást tartalmazó kopoliamidok egy másik fontos alkalmazási területe a polimerek, különösen hőrelágyuló polimerek, mint például poliamidok vagy poliészterek termomechanikai tulajdonságait módosító képességükhöz kötődik.

Felismertük, hogy amikor ezeket hőrelágyuló polimerekbe keverjük, a találmányunk szerinti HBPA-k lassító hatást gyakorolnak a hőrelágyuló polimerek kristályosodásának kinetikájára. Ezen lassító hatás olyan amorf termék előállítását teszi lehetővé, amely hőkezeléssel ismét kristályosíthatóvá tehető. A kristályosítás megakadályozása a kristályosodás csökkenésében jelentkezik, ami tehát növeli az előállított polimer átlátszóságát.

A találmányunk szerinti sok elágazást tartalmazó kopoliamidoknál megfigyelt másik hatás, hogy hőrelágyuló polimerekbe keverve nő az üveges átalakulási hőmérséklet.

Ennek eredményeképpen az itt megadott és/vagy az itt bemutatott eljárással előállított elágazó kopoliamidok másik alkalmazási területe a polimer anyagok, előnyösen poliamidok és/vagy poliészterek termomechanikai tulajdonságainak módosítószereként történő alkalmazását foglalja magában.

A találmányunk szerinti HBPA-k ezen tulajdonságai a hőrelágyuló polimerek különböző formázási eljárásaiban hasznosíthatók, mint a fröccsöntés, fröccsöntés-fúvás, extrudálás-fúvás, filmképzés, extrudálás vagy szálképzés.

Ez a megoldás különösen alkalmas hőrelágyuló polimerekből, például poliamidokból és/vagy poliészterekből előállított rostok, szálak vagy filmek előállításánál.

A találmányunk szerinti sok elágazást alkalmazó kopoliamidok egyéb alkalmazásai a megfelelő funkcióscsoportot tartalmazó formá-

val valósítható meg. Ilyen funkcióscsoportot tartalmazó HBPA-kat ismertettünk a fentiekben.

A találmányunk szerinti HBPA-k például a következő funkcióscsoportokat tartalmazhatják: fluoratomot tartalmazó csoportok, zsírláncok, szilikon-csoportok, UV-ellenes, antioxidáns, felületaktív, lágyító, szennyeződés ellenes, stabilizáló, hidrofób és/vagy hidrofil tulajdonságot biztosító csoportok vagy hatóanyag részecskék, például agrokémiai tulajdonságú vagy festék és/vagy pigment részecskék befogadására és/vagy megkötésére alkalmas tulajdonságokat biztosító csoportok.

Ennek eredményeképpen találmányunk kiterjed a fent megadott és/vagy a bemutatott eljárással előállított sok elágazást és funkcióscsoportot tartalmazó kopoliamidok különböző anyagokban adalékanyagként való alkalmazására. Különösen jól alkalmazhatók például poliamidokat és/vagy poliésztereket tartalmazó polimerek hidrofil/hidrofób tulajdonságának módosítására alkalmas adalékanyagként.

Találmányunk kiterjed a sok elágazást tartalmazó kopoliamid hőrelágyuló műanyaggal előnyösen poliészterrel vagy poliamiddal, még előnyösebben nylon-6-tal összekevert adalékanyagként történő alkalmazására, szálak, rostok vagy keverékből ömledékben húzott szálak hidrofil és/vagy antisztatikus tulajdonságának javítására. Ez képezi találmányunk harmadik alkalmazási területét.

A találmányunk szerinti sok elágazást tartalmazó kopoliamidok negyedik alkalmazási területe azon alapul, hogy ezek a sok elágazást tartalmazó polimerek például a „magban" és/vagy „peiférián" az A, B, A' és B' helyettesítőktől eltérő speciális funkcióscsoportokkal vannak helyettesítve. Azt találtuk, hogy a találmányunk szerinti megfelelő funkcióscsoportokkal helyettesített sok elágazást tartalmazó polime-

rek diszperziót stabilizáló hatással rendelkeznek, ahol a diszperziók előnyösen szerves vagy szervetlen termékek vizes diszperziói, különösen pigmentek, például a TiO_2 diszperziói. Ezen funkció megvalósítása céljából nagyon fontos, hogy a találmányunk szerinti sok elágazást tartalmazó kopoliamidok olyan funkcióscsoportokkal legyenek helyettesítve, hogy oldhatóak vagy diszpergálhatók legyenek a diszperzió folyékony közegében és a vizes diszperziókra tekintettel, különösen vízben.

A találmányunk szerinti HBPA-k TiO_2 típusú pigmentek stabilizálására történő alkalmazása különösen előnyös az ilyen pigmentek vizes diszperzióiból készített festékekben történő alkalmazása esetén.

Ennek következében találmányunk kiterjed a fent megadott, funkcióscsoportokat és sok elágazást tartalmazó kopoliamid stabilizátorként történő alkalmazására diszperzióban, előnyösen szervetlen és/vagy szerves termékek vizes diszperzióiban.

Találmányunk ötödik alkalmazási területén használható találmányunk szerinti sok elágazást tartalmazó kopoliamidok adott esetben olyan funkcióscsoportokat tartalmaznak, amelyek hőrelágyuló mátrixokban alkalmazhatók adalékanyagként, előnyösen fonalak, rostok vagy szálak festékekkel és pigmentekkel szemben mutatott tulajdonságainak módosítására. Ebből a célból előnyösen olyan sok elágazást tartalmazó kopoliamidokat használunk, amelyek láncvégi funkcióscsoportjai amin típusú funkcióscsoportok. Az amin típusú láncvégi funkcióscsoportokat legelőnyösebben alifás csoportok hordozzák. Ezek a vegyületek (II) általános képletű monomerként egy aminosav, előnyösen alifás aminosav, és egy amin funkcióscsoportot és két savas funkcióscsoportot tartalmazó (I) általános képletű monomer alkalmazásával állíthatók elő. A poliészter vagy poliamid alapú

és a fent ismertetett sok elágazás tartalmazó kopoliamidot tartalmazó fonalak, rostok és szálak például javított festékaffinitást és mosás közbeni javított színtartóságot mutatnak. Ezen alkalmazások közül kiemelhető a savas festékek alkalmazásán alapuló fürdőben végzett festési eljárás.

Megfigyeltük, hogy a találmányunk szerinti sok elágazást tartalmazó kopoliamidok poliamid alapú mátrixban adalékanyagként történő alkalmazása esetén hajlamosak az említett mátrix felületére migrálni. A sok elágazást tartalmazó kopoliamid koncentrációja nagyobb a felületen, mint a képződött anyag magjánál.

Találmányunk hatodik alkalmazási területét képezi a sok elágazást tartalmazó kopoliamidok hőrelágyuló műanyagokban, előnyösen poliészterekben vagy poliamidokban felületmódositószerként történő alkalmazása. A mátrixot és a sok elágazást tartalmazó kopoliamidokon alapuló adalékanyagokat tartalmazó készítmények granulátumokból állítható elő extrudálással, fúvással, fröccsöntéssel, gázfröccsöntéssel vagy más öntési eljárással. Az így előállított termékek kiemelkedően festhetők (különösen krómozhatók vagy egy határfelület egy külső közeggel való kompatibilitást tesz lehetővé.

Találmányunk tárgyát képezik a legalább az alábbiakat tartalmazó polimer alapú készítmények:

- polimer-mátrix;
- legalább egy adalékanyag, amely legalább egy fent megadott és/vagy a fent megadott eljárással előállított sok elágazást tartalmazó kopoliamidot tartalmaz.

A polimer-mátrix hőrelágyuló elasztomer vagy polimer lehet. Előnyösen poliamid alapú mátrixot például nylon-6-ot vagy nylon-6,6-ot használunk. A készítmények ezenkívül töltőanyagokat, például szilícium-dioxid részecskéket, üvegszálakat és ásványi töltőanyago-

kat, például matt tulajdonságot biztosító anyagot, mint a titán-dioxid, tartalmazhatnak.

Ezen adalékanyag koncentrációja a készítmény teljes tömegére vonatkoztatva előnyösen 0,001 % és 70 % közötti, előnyösebben 0,001 % és 50 % közötti, és még előnyösebben 0,001 % és 30 % közötti.

Egy előnyös kiviteli alakban a fent említett hőrelágyuló polimer készítményben az adalékanyag a fent megadott funkcióscsoportokat tartalmazó HBPA-t tartalmaz.

A találmányunk szerinti HBPA-k negyedik alkalmazásával összefüggésben említett diszperzió vagy oldat, előnyösen vizes oldat is találmányunk körébe tartozik, amely az alábbiakat tartalmazza:

- folyadékdiszperzió vagy szolubilizáló közeg, amely előnyösen vizes közeg;
- legalább egy diszpergált szerves és/vagy szervetlen termék; és
- legalább egy fent megadott funkcióscsoportot és sok elágazást tartalmazó poliamidot tartalmazó stabilizátor.

A fent említett polimerkészítmények, amelyekhez a találmányunk szerinti HBPA-kat adagoljuk, rendszerint más adalékanyagokat, például megerősítő töltőanyagokat, térfogatnövelő adalékanyagokat, antioxidánsokat, stabilizátorokat (hő/fény stabilizátorokat), pigmenteket, festékeket, gyulladásgátló szereket, öntési és az öntő formából kiemelést elősegítő adalékanyagokat és felületaktív anyagokat is tartalmazhatnak.

A találmányunk szerinti megoldás egy másik jellemzője, hogy a fent említett készítményeket, például egy egymenetes vagy ikermenetes extruderben keveréssel állítjuk elő lineáris vagy elágazó polimerből, előnyösen hőrelágyuló – például poliamid – mátrixból és a

találmányunk szerinti HBPA-ból, amelyet adott esetben egyéb szokásos adalékanyagokkal egészítünk ki. A keverést általában ömledékben végezzük. Egy szokásos kiviteli alakban a keveréket rudak formájában extrudáljuk, amelyet ezután összevágunk és granulálunk. Ezután az ömlesztett részeket a fentiek szerint előállított granulátumok ömlesztésével állítjuk elő, és az ömlesztett készítményt a megfelelő öntő, fröccsöntő, extrudáló vagy szálképző eszközbe töltjük.

Fonalak, rostok és szálak előállítása esetén az extruderkimenetnél kapott készítményt adott esetben közvetlenül a szálképző berendezésbe visszük át.

Előnyösen olyan készítményt állítunk így elő, amely mátrixként lineáris poliamidot és adalékanyagként a találmányunk szerinti sok elágazást tartalmazó poliamidot tartalmazza száraz tömegre számítva 0,01 % és 70 % közötti mennyiségben.

Találmányunk tárgyát képezik a fent megadott, HBPA adalékanyagot tartalmazó polimerkészítmények egyikéből formázással, előnyösen ömlesztéssel, fröccsöntéssel, fröccsöntéssel/fúvással, extrudálással, extrudálással vagy fúvással vagy szálképzéssel előállított termékek is. Ezek a termékek még előnyösebben fonalak, rostok, filmek vagy fúvással vagy ömlesztéssel előállított alkatrészek.

A találmányunk szerinti sok elágazást tartalmazó polimerek előnyösen hatóanyagok adhéziós promótereként, fixáló vagy kapszulázó anyagként (agrokémia), több polimer összekeverésénél kompatibilitást elősegítő szerként, továbbá térhálósításnál, detergenseknél, lágyításnál és szennyeződés mentesítésnél hordozóként (hidrofób/hidrofil tulajdonság), korrózió ellen vagy kenőanyagként használhatók.

Találmányunk további részleteit jobban megvilágítják az alábbi példák, amelyeket kizárólag szemléltetés céljából mellékelünk.

Példák

1. Példa

Sok elágazást és karbonsav végcsoportokat tartalmazó kopoliamid szintézise 1,3,-benzoltrikarbonsav (R^1-B''$_3$ típusú molekulamag, ahol B'' jelentése karboxilcsoport), 5-amino-izoftálsav (A-R-B_2 típusú elágazó molekula, ahol A jelentése aminocsoport és B jelentése karboxilcsoport) és ε-kaprolaktám (A'-R'-B' típusú térköztartó, ahol A' jelentése aminocsoport és B' jelentése karboxilcsoport) ömledék fázisban végzett kopolikondenzációjával

A reakciót poliészterek vagy poliamidok ömledék fázisban végzett szintézisére szokás szerint alkalmazott 7,5 l-es autoklávban végezzük atmoszférikus nyomáson.

A vizsgálat megkezdésekor az összes monomert bemérjük. Ezután a reaktorba egymás után 1811,5 g (10 mól) 5-amino-izoftálsavat, 84 g (0,4 mól) 1,3,5-benzoltrikarbonsavat, 1131,6 g (10 mól) ε-kaprolaktámot és 1,35 g 50 tömeg%-os vizes hipofoszforsav-oldatot adagolunk. A reaktort négyszeri leszívással vákuum alá helyezzük és az atmoszférikus nyomás visszaállítására vízmentes nitrogént használunk.

A reakciótömeget 20 °C-ról 100 perc alatt fokozatosan 200 °C-ra, majd 60 perc alatt 200 °C-ról 245 °C-ra melegítjük. Amikor a tömeg hőmérséklete eléri a 100 °C-ot, 50 fordulat/perc rotáció sebességgel keverni kezdjük. A desztillációt 160 °C tömbhőmérsékletnél kezdjük és 243 °C-ig folytatjuk. 245 °C-on a keverést abbahagyjuk, és a reaktort nitrogén túlnyomás alá helyezzük. Ezután az alsó sze-

lepet fokozatosan kinyitjuk és a polimert vízzel töltött rozsdamentes acéltartályba eresztjük.

A 221,06 g desztillátum víztartalmát Karl Fischer koloriméter alkalmazásával titráljuk. A desztillátum víztartalma 81,1 %, ami 99,3 % teljes átalakulási fokot jelent.

A kapott sok elágazást tartalmazó kopoliamid szobahőmérsékleten a láncvégi funkcióscsoportok semlegesítéséhez szükséges vizes nátrium-hidroxid mennyiségében oldható.

2. Példa

Sok elágazást és karbonsav és polialkiléndioxid vegyes végcsoportokat tartalmazó kopoliamid előállítása 5-aminoizoftálsav (A-R-B_2 típusú elágazó molekula, ahol A jelentése aminocsoport és B jelentése karboxilcsoport), ε-kaprolaktám (A'-R'-B' típusú térköztartó, ahol A' jelentése aminocsoport és B' jelentése karboxilcsoport) és Jeffamine M 1000 (polioxietilén-ko-oxipropilén-amin, R^2-A'' típusú lánczáró molekula, ahol A'' jelentése aminocsoport) ömledék fázisban végzett kopolikondenzációjával

Lényegében az 1. példában ismertetettel azonos összetételt és eljárást alkalmazunk.

Az autoklávba egymást követően 2470,6 g (2,1 mól) Jeffamine M 1000-t, 543,45 g (3 mól) 5-aminoizoftálsavat, 339,5 g (3 mól) ε-kaprolaktámot és 0,53 g 50 tömeg%-os vizes hipofoszforsav-oldatot mérünk be. A reaktort négyszeri leszívással vákuum alá helyezzük, és az atmoszférikus nyomás visszaállítására vízmentes nitrogént használunk.

Az 1. példával összehasonlítva a keverési sebességet 100 fordulat/percre emeljük, a polikondenzáció végső hőmérséklete 260 °C. A polimert 120 °C-ra való hűtés után az alsó szelepen át leeresztjük.

A kapott polimer vízoldható.

3. Példa

Sok elágazást és amin-végcsoportokat tartalmazó kopoliamid szintézise Jesamine® T 403 (R^1-B''$_3$ típusú molekulamag, ahol B'' jelentése aminocsoport), 3,5-diaminobenzoesav (A-R-B_2 típusú elágazó molekula, ahol A jelentése karboxilcsoport és B jelentése aminocsoport) és ε-kaprolaktám (A'-R'-B' típusú térköztartó, ahol B' jelentése aminocsoport és A' jelentése karboxilcsoport) ömledék fázisban végzett kopolikondenzációjával

A reakciót atmoszférikus nyomáson végezzük gyenge nitrogénáramban, poliészterek vagy poliamidok ömledékben végzett szintézisében szokásosan használt 1 l-es autoklávban.

A vizsgálat megkezdésekor az összes monomert bemérjük. Ezután a reaktorba egymás után 332,4 g (2,12 mól) 3,5-diaminobenzoesavat, 239,9 g (2,12 mól) ε-kaprolaktámot, 37,3 g (0,085 mól) Jeffamin® T 403, 4 g 5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil-szulfidot (Ultranox® 236) és 1,1 ml 50 tömeg%-os vizes hipofoszforsav-oldatot adagolunk. A reaktort négyszeri leszívással vákuum alá helyezzük, és az atmoszférikus nyomás visszaállítására vízmentes nitrogént használunk.

A reakciótömeget 20 °C-ról 100 perc alatt fokozatosan 200 °C-ra, majd 60 perc alatt 200 °C-ról 230 °C-ra melegítjük. Végül 230 °C-on tarjuk 180 percig. Amikor a tömb hőmérséklete eléri a 100 °C-ot 50 fordulat/perc rotációs sebességgel keverni kezdjük. A desztillációt 215 °C tömbhőmérsékletnél kezdjük. 230 °C-on tarjuk 180 percig, ezután a keverést leállítjuk és a reaktort nitrogén túlnyomás alá helyezzük. Ezután az alsó szelepet fokozatosan kinyitjuk és a polimert vízzel töltött rozsdamentes acéltartályba eresztjük.

4. Példa

Sok elágazást és amin-végcsoportokat tartalmazó kopoliamid előállítása L-lizin (A-R-B_2 típusú elágazó molekula, ahol A jelentése karboxilcsoport és B jelentése aminocsoport) és ε-kaprolaktám (A'-R'-B' típusú térköztartó, ahol B' jelentése aminocsoport és A' jelentése karboxilcsoport) ömledékben végzett kopolikondenzációjával

Lényegében az 1. példában ismertetettel azonos összetételt és eljárást alkalmazunk.

Az autoklávba egymást követően 337,7 g (2,31 mól) L-lizint, 2,61,4 g (2,31 mól) ε-kaprolaktámot, 0,83 g 5-terc-butil-4-hidroxi-2--metilfenil-szulfidot (Ultranox® 236) és 600 l 50 tömeg%-os vizes hipofoszforsav-oldatot adagolunk. A reaktort négyszeri leszívással vákuum alá helyezzük és az atmoszférikus nyomás visszaállítására vízmentes nitrogént használunk.

A reakciótömeget 20 °C-ról 100 perc alatt fokozatosan 120 °C-ra, majd 100 perc alatt 120 °C-ról 200 °C-ra melegítjük, végül 200 °C-on tarjuk 60 percig. Amikor a tömb hőmérséklete eléri a 80 °C-ot, 50 fordulat/perc rotációs sebességgel keverni kezdjük. A desztillációt 160 °C tömbhőmérsékletnél kezdjük. 60 percig 200 °C-on végzett kezelés után a kezelést leállítjuk és a reaktort nitrogén túlnyomás alá helyezzük. Ezután az alsó szelepet fokozatosan kinyitjuk és a reaktort leeresztjük.

5. Példa

Sok elágazást és karbonsav-végcsoportokat tartalmazó kopoliamid előállítása 1,3,5-benzoltrikarbonsav (R'-B''$_3$ típusú molekula mag, ahol B'' jelentése karboxilcsoport) 5-aminoizoftálsav (A-R-B_2 típusú elágazó molekula, ahol A jelentése aminocsoport és B jelentése karboxilcsoport), ε-kaprolaktám és

m-aminobenzoesav (A'-R'-B' típusú térköztartó, ahol A' jelentése aminocsoport és B' jelentése karboxilcsoport) ömledékben végzett kopolikondenzációjával

Lényegében az 3. példában ismertetettel azonos összetételt és eljárást alkalmazunk.

A vizsgálat megkezdésekor az összes monomert bemérjük. A reaktorba egymást követően 130,4 g (0,72 mól) 5-aminoizoftálsavat, 9,2 g (0,044 mól) 1,3,5-benzoltrikarbonsavat, 163 g (1,44 mól) ε-kaprolaktámot, 197,5 g (1,44 mól) m-aminobenzoesavat és 190 l 50 tömeg%-os vizes hipofoszforsav-oldatot adagolunk. A reaktort négyszeri leszívással vákuum alá helyezzük, és az atmoszférikus nyomás visszaállítására vízmentes nitrogént használunk.

A reakciótömeget 20 °C-ról 100 perc alatt fokozatosan 200 °C-ra, majd 60 perc alatt 200 °C-ról 242 °C-ra melegítjük, végül 242 °C-on tarjuk 10 percig. Amikor a tömb hőmérséklete eléri a 90 °C-ot 50 fordulat/perc rotációs sebességgel keverni kezdjük. A desztillációt 208 °C tömbhőmérsékletnél kezdjük. 242 °C-on 10 percig kezeljük, majd a keverést leállítjuk és a reaktort nitrogén túlnyomás alá helyezzük. Ezután az alsó szelepet fokozatosan kinyitjuk és a polimert vízzel töltött rozsdamentes acélkonténerbe leeresztjük.

6. Példa

Sok elágazást, amin-végcsoportokat és polioxialkilén fókusz funkcióscsoportot tartalmazó kopoliamid előállítása Jeffamine® M 1000 (R^2-A'' típusú láncáró molekula, ahol A'' jelentése aminocsoport), 3,5-diaminobenzoesav (A-R-B_2 típusú elágazó molekula, ahol A jelentése karboxilcsoport és B jelentése aminocsoport) és ε-kaprolaktám (A'-R''-B' típusú térköztartó, ahol B' jelentése aminocsoport és A' jelentése karboxilcsoport) ömledékben végzett kopolikondenzációjával

A reakciót atmoszférikus nyomáson végezzük gyenge nitrogénáramban, egy 300 ml-es alsó üvegreaktorból - amelyet Wood-ötvözet fürdő alkalmazásával melegítünk - és egy 100 ml-es köpenyes felső reaktorból - amelyet olajcirkuláltatással melegítünk - álló laboratóriumi rendszerben.

Az alsó reaktorba 96,85 g (0,087 mól) Jeffamin® M 1000-t, 0,13 g 5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil-szulfidot (Ultranox® 236) és 170 l 50 tömeg%-os vizes hipofoszforsav-oldatot adagolunk.

A felső reaktorba 48,76 g (0,32 mól) 3,5-diaminobenzoesavat és 54,39 g (0,48 mól) ε-kaprolaktámot adagolunk.

A teljes rendszert négyszeri leszívással vákuum alá helyezzük, és az atmoszférikus nyomást vízmentes nitrogén alkalmazásával állítjuk vissza.

Az alsó reaktort 230 °C-ra hevítjük és 150 fordulat/perc sebességgel keverjük. A felső reaktort 120 °C-ra hevítjük és 50 fordulat/perc sebességgel keverjük. Ezután 3,5-diaminobenzoesavat oldunk az ε-kaprolaktám ömledékben. Ezt az oldatot 5 óra alatt a gravitációval leeresztjük az alsó reaktorba. Ezzel egyidejűleg történik a desztilláció. A leeresztés befejeződése után az alsó reaktort 230 °C-on 1 óra 30 percen át keverjük. A reakciótömeget ezután lehűtjük és a polimert az összeillesztés megnyitásával kinyerjük.

7. Példa

Sok elágazást és maleinimid-végcsoportokat tartalmazó kopoliamid előállítása meleinsav-anhidrid sok elágazást és amin végcsoportokat tartalmazó kopoliamidon végbemenő reakciójával

A reakciót nitrogénben végezzük egy csepegtető tölcsérrel, egy kondenzátorral és egy mechanikai keverővel ellátott háromnyakú gömblombikban.

7,84 g maleinsav-anhidridet oldunk 40 ml N,N-dimetil-formamidban és a csepegtető tölcsérbe töltjük. 10 g 3. példában ismertetett amin végcsoportokat és sok elágazás tartalmazó kopoliamidot oldunk 90 ml N,N-dimetilformamidban. A csepegtetőtölcsér tartalmát szobahőmérsékleten 60 perc alatt hozzáadjuk. A reakciótömeget szobahőmérsékleten 4 órán át keverjük. Ekkor 24 ml ecetsav-anhidridet és 2,1 g nátrium-acetátot adunk hozzá, és a lombikot 90 °C-ra melegítjük. 30 percig 90 °C-on tartjuk, ezután a reakciótömeg gélesedik. A hevítést további 120 percig folytatjuk, ekkor a lombik tartalmát tört jégre öntjük. A barna szilárd anyagot szűréssel izoláljuk és 5 tömeg%-os nátrium-bikarbonát oldattal, majd vízzel, majd metanollal mossuk. A végterméket egy forgólapátos szivattyúval előállított vákuumban 60 °C-on szárítjuk.

A terméket Fourier transzformációs infravörös spektrofotometriával vizsgáljuk, ami a jellemző imidsávok jelenlétét és a módosítás előtt a sok elágazást tartalmazó kopoliamid által mutatott aminsávok eltűnését mutatja.

8. Példa

Sok elágazást, kvaterner ammónium végcsoportokat és polioxialkilén fókusz funkcióscsoportokat tartalmazó kopoliamid előállítása sok elágazást, amin végcsoportokat és polioxialkilén fókusz funkcióscsoportokat tartalmazó kopoliamid módosításával

A reakciót nitrogénben végezzük egy mechanikus keverővel ellátott laboratóriumi üveg reaktorban.

A reaktorba 32,39 g 70 tömeg%-os vizes epoxipropiltrimetilammónium-klorid-oldatot (QUAB® 151), 30 g 6. példában ismertetett sok elágazást tartalmazó kopoliamidot és 20 ml sómentes vizet mérünk be. A keveréket 70 °C-on 24 órán át keverjük.

Ezután a reakciótömeget 30 ml sómentes vízzel hígítjuk és egy dekantáló tölcsérbe visszük át. 50 ml-es etiléteres frakciókkal 4 folyadék/folyadék extrakciót végzünk. A vizes fázist egy gömblombikba visszük és rotációs bepárolóban vákuumban szárítjuk.

9. Példa

Az A-R-B_2/A'R'-B' aránynak és a végcsoportok tulajdonságainak a sok elágazást tartalmazó poliamid tulajdonságaira gyakorolt hatása

Különböző sok elágazást tartalmazó poliamidokat állítunk elő az 1. és 3. példában ismertetett eljárás szerint. Az A'-R'-B' általános képletű monomer mindegyik esetben ε-kaprolaktám. Az üveges átalakulási hőmérsékleteket differenciális kalorimetriával határozzuk meg.

Az oldhatóságot 10 tömeg% koncentrációnál vizsgáljuk a választott oldószerben.

Az eredményeket az alábbi I. táblázatban foglaljuk össze.

I. Táblázat

	Karboxil végcsoportok A-R-B_2: 5-aminoizoftálsav		Amino végcsoportok A-R-B_2: 3,5-diaminobenzoesav	
A-R'-B_2/A-R"-B (mol/mol)	Tg	Oldószerek	Tg	Oldószerek
1/1	183,7°C	DMAc, NMP, NaOH 1N	154,9°C	DMAc, NMP, HCl 1N
1/2	116°C	DMAc, NMP, NaOH 1N	nd	nd
1/3	96,5°C	DMAc, NMP	nd	nd
1/4	81,2°C	DMAc + 5 tömeg% LiCl	82,4°C	DMAc + 5 tömeg% LiCl

Rövidítések:
DMAc: N,N-dimetilacetamid, NMP: N-metilpirrolidon, nd: nincs meghatározva

10. Példa

Sok elágazást tartalmazó kopoliamid (A-R-B_2/A'-R'-B' = 1/1) + poli(ε-kaprolaktám) (PA-6) + üvegszál tartalmú keverékkészítmény

Az 1. példa szerinti sok elágazást tartalmazó kopoliamidot (HBPA®-nek is nevezzük) alaposan megőröljük és poli(ε-kaprolaktám) (PA-6) granulátumokkal kívánt arányban előkeverjük. Az 50 tömeg% üvegszálat és PA-6 mátrixot tartalmazó készítményt, amelyhez változó mennyiségű sok elágazást tartalmazó kopoliamidot adunk, egy kétmenetes extruderben 250 °C hőmérsékleten ömledékben összekeverjük.

Ezen készítmények tulajdonságait a II. táblázatban mutatjuk be.

II. Táblázat

Mátrix	Hornyos Izod ütőszilárdság (kJ/m²)	Húzómodulus (N/mm²)	Szakító szilárdság (N/mm²)	MFI (1) 275 °C 325 g (g/10 perc)	Spirális vizsgálat (2) (cm)
PA-6	18,8	14 335	217,2	1,3	26,5
PA-6/HBPA® 95/5 (w/w)	16,1	13 361	221,5	2,2	41
PA-6/HBPA® 90/10 (w/w)	14,8	14 624	240,4	5,7	39
PA-6/HBPA® 80/20 (w/w)	15,2	nd	nd	13,6	62,3

(1) Ömledék folyási index (MFI) ASTM standard D1238 szerint meghatározva.

(2) Ez a vizsgálat abból áll, hogy a készítményt egy spirális alakú 1 mm vastag és 40 mm széles öntvénybe injektáljuk

180 t Battenfeld présben 270 °C-on 80 °C ömledékhőmérsékleten és 80 kg/cm² injektálási nyomáson. Az injektálási idő 1,5 sec. Az eredményt a készítménnyel pontosan töltött öntvény hosszával fejezzük ki.

Az eredmények világosan mutatják, hogy az olyan készítmények esetén, amelybe sok elágazást tartalmazó HBPA® kopoliamidot adagolunk az ömledék folyási index jelentős mértékben nő a mechanikai tulajdonságok lényeges megváltozása nélkül.

11. Példa

Sok elágazást tartalmazó kopoliamid + poli(ε-kaprolaktám) (PA-6) keverékkészítmény előállítása a sok elágazást tartalmazó kopoliamid A-R-B_2/A'-R'-B' arány változtatásával.

A keverési körülmények a 10. példában ismertetettel azonosak. A készítmények nem tartalmaznak üvegszálakat.

A szóban forgó sok elágazást tartalmazó kopoliamidok A-R-B_2/A'-R'-B' aránya ebben az esetben eltér. Mindkettőt 5-aminoizoftálsavból, 1,3,5-benzoltrikarbonsavból és ε-kaprolaktámból állítjuk elő az 1. példában ismertetetthez hasonló előírás szerint.

A keverékek ömledék viszkozitását egy Gottfert 2002 kapilláris reométer alkalmazásával határozzuk meg, amelyben egy változtatható sebességgel mozgó dugattyú préseli az olvadt terméket 260 °C-on egy L = 30 mm hosszúságú és R = 1 mm sugarú kapillárison. A megfelelő áramlási sebességet Q-val jelöljük. A P nyomást a kapilláris bemenetnél mérjük. A látszólagos viszkozitás kiszámítására alkalmazott összefüggések a következők:

a falra gyakorolt látszólagos erő: $\tau_a = RP/2L$

látszólagos nyírási sebesség a falnál: $\gamma_a = 4Q/\pi^3$

látszólagos viszkozitás a falnál: $\eta_a = \tau_a/\gamma_a$.

A mintákat 16 órán át 110 °C-on 0,1 mbar vákuumban értékelés előtt. A polimer olvadási ideje a mérés előtt 5 perc. A mérést argon atmoszférában végezzük.

A kapilláris reometria mérések eredményét 50 s^{-1} nyírási sebesség esetén az alábbi III. táblázatban mutatjuk be.

III. Táblázat

Készítmény	Látszólagos viszkozitás 50 s^{-1} esetén (Pa.s)
PA-6	290
PA-6/HBPA (A-R-B_2/A'-R'-B' = 1/1) 90/10 (w/w)	97
PA-6/HBPA (A-R-B_2/A'-R'-B' = 1/4 90/10 (w/w)	409

Ezek az eredmények világosan mutatják, hogy a sok elágazást tartalmazó kopoliamid nyiróerő hatására fellépő viszkozitást csökkentő hatást vagy, ellenkezőleg, nyíróerő hatására fellépő viszkozitást növelő hatást fejt ki a készítményre az A-R-B_2/A-R'-B aránynak megfelelően.

12. Példa

A sok elágazást tartalmazó kopoliamid + PA-6 keverékek termomechanikai tulajdonsága

A 11. példa szerinti készítményeket háromszögletű alapú rudak formájában injektáljuk. Ezeket a vizsgálati darabokat értékelés előtt 16 órán át 110 °C-on szárítjuk 0,1 mbar vákuumban. Az anyagok termomechanikai tulajdonságának vizsgálatát Reometrics RMS 800 berendezésben végezzük háromszögletű csavaró vizsgálattal, -100 °C és +200 °C hőmérséklettartományban.

Az eredményeket az alábbi IV. táblázatban mutatjuk be.

IV. Táblázat

Készítmény	Rugalmassági modulus 23 °C-on (MPa)	Üveges átalakulási hőmérséklet (°C)
PA-6	1004	69,1
PA-6/HBPA (A-R-B_2/A'-R'-B' = 1/1) 90/10 (w/w)	1038	87,1
PA-6/HBPA (A-R-B_2/A'-R'-B' = 1/4 90/10 (w/w)	1004	73,4

Az eredmények azt mutatják, hogy a sok elágazást tartalmazó kopoliamid hozzáadásának hatására a PA-6 mátrix üveges átalakulási hőmérséklete nyilvánvalóan nő.

13. Példa

Sok elágazást tartalmazó kopoliamid adagolásának a PA-6 kristályosodására gyakorolt hatása

A 11. példáéhoz hasonló keveréket használunk, amely azonban 5 tömeg% sok elágazást tartalmazó kopoliamidot tartalmaz, a Perkin Elmer DSC Pyris 1 berendezésben végzett differenciális kalorimetriás vizsgálatokban. Az analízist az alábbi előírás szerint végezzük:

1. lépés: melegítés 30 °C-ról 310 °C-ra 10 °C/perc sebességgel,

2. lépés: 310 °C-on tartjuk 5 percig,

3. lépés: a mintát eltávolítjuk a kalorimetriás kemencéből és azonnal folyékony nitrogénben merítjük,

4. lépés: kemencében stabilizáljuk 30 °C-on,

5. lépés: a kapszulát ismét behelyezzük és a hőmérsékletet 30 °C-ról 310 °C-ra emeljük 10 °C/perc sebességgel.

Az 5. lépésben meghatározott különböző paramétereket az alábbi V. táblázatban mutatjuk be, és az 5. lépésben 50 °C és 300 °C közötti felvett termogrammokat az 1. ábrán hasonlítjuk össze.

V. Táblázat

Készítmény	Kristályosodási hőmérséklet (°C)	Kristályosodás entalpiája (J/g)	Olvadáspont (°C)	Az olvadás entalpiája (J/g)
PA-6	66,2	-7,5	221,8	68,2
PA-6/HBPA (A-R-B_2/ A'-R'-B' = 1/1) 95/5 (w/w)	74,5	-28,9	218,0	61,1
PA-6/HBPA (A-R-B_2/ A'-R'-B' = 1/4) 95/5 (w/w)	70,3	-28,5	219,3	61,1

A PA-6 kontroll minta nagyon kis kristályosodási csúcsot mutat, amikor a hőmérsékletet ismét megemeljük. Majdnem teljes kristályosodásra volt ideje a folyékony nitrogénben történő gyors hűtés ellenére. Másrészt a két, sok elágazást tartalmazó kopoliamid tartalmú termék kristályosodási csúcsa nagy, ami területben kifejezve az olvadási csúcs fele. Ezek kristályossági foka a temperálás után tehát jelentősen csökken a kontroll mintáéhoz képest.

Ezek az eredmények azt mutatják, hogy a sok elágazást tartalmazó kopoliamid a PA-6 mátrixban kristályosodást gátló szerként hat. Tehát a sok elágazást tartalmazó adalékanyag olyan PA-6 mátrixok előállítását teszi lehetővé, amely csak kis mértékben kristályosodik, és amelynek kristályosodása hevítéssel regenerálható. A kristályosodás csökkenése a sok elágazást tartalmazó kopoliamidot tartalmazó készítményekből öntött részek vagy extrudált szálak nagyobb átlátszóságában mutatkozik meg.

14. Példa

A sok elágazást tartalmazó kopoliamidok felületi kiválása a sok elágazást tartalmazó kopoliamid + poli(ε-kaprolaktám) (PA-6) keverékekből

A 11. példa szerinti készítményt, amely 10 tömeg% 1. példa szerinti sok elágazást tartalmazó kopoliamidot és 90 tömeg% Pa-6-ot tartalmaz, súlyzó alakú próbatestek formájában fröccsöntjük. Ezen próbatestekből körülbelül 10 μm vastag metszeteket készítünk egy ultramikrotom alkalmazásával, és optikai mikroszkóppal vizsgáljuk, UV gerjesztéssel és kék levágási szűrővel. Azt észleljük, hogy a próbadarabok teljes metszete fluoreszcens és van a szélénél, körülbelül 25 μm vastagság fölött egy intenzívebb tartományt észlelünk, ahogy ez az 5. ábrán látható.

Ez a megfigyelés arra utal, hogy a sok elágazást tartalmazó polimer koncentrációja a próbatest felületén nagyobb, mint a magban. Az előállítási körülmények között a sok elágazást tartalmazó adalékanyagot először homogénen elkeverjük a PA-6 mátrixban, ezért hajlamos a próbadarab felületére migrálni.

15. Példa

Poliamid (PA-6) mátrixot és adalékanyagként a találmányunk szerinti HBPA-t tartalmazó polimerkészítményekből készült szálak előállítása és vizsgálata

15.A.

Az alkalmazott készítmények

(i) 15.1 és 15.2 összehasonlító vizsgálatok.

Vizsgálat	Mátrix	Viszkozitási index	HBPA
15.1	PA-6	130	9. példa, ahol (I)/(II) = 1/1
15.1	PA-6	150	9. példa, ahol (I)/(II) = 1/1

A PA-6 mátrix Sniamid 130CP® (Nyltech) néven a kereskedelemben beszerezhető polimer.

(ii) 15.3-tól 15.6-ig vizsgálatok olyan készítményeken, melyek 95 tömeg% vagy 98 tömeg% PA-6 mátrixot tartalmaznak, VI = 150 (Sniamid 150CP® Nyltech) és 5 tömeg% vagy 2 tömeg% 9. példa szerinti HBPA-k, ahol (I)/(II) = 1/1.

Vizsgálat	[HBPA] (%)	Végcsoport	(I)/(II)
15.3	2	COOH	1/1
15.4	2	NH_2	1/1
15.5	5	COOH	1/1
15.6	5	NH_2	1/1

15.B

Nem húzott szálak előállítása ezen készítmények alkalmazásával

A nem húzott szálakat ömledékből kis sebességgel történő szálképzéssel és levegőn történő szárítással állítjuk elő. Az ömlesztőzónában a szálképzés 235 °C és 245 °C közötti hőmérsékleten megy végbe. A szálképzési tulajdonság nem mutat jelentős különbséget a 15.1 és 15.2 összehasonlító készítmények és a HBPA-t tartalmazó készítmények (15.3-tól 15.6-ig) között.

Szálképzés után 250 μm átmérőjű nem húzott egyszálas tekercset állítunk elő.

15.C

Húzott szálak előállítása a 15.B szerint előállított 15.1-től 15.6-ig nem húzott szálak alkalmazásával

Ezután a 15.B pontban előállított szálakat oly módon húzzuk, hogy a két henger között egy speciális húzóberendezést állítunk föl,

ahol a szál hőmérsékletét a húzás előtt az 1. henger hőmérsékletével szabályozzuk. A 2. henger hőmérséklete 25 °C.

A húzást széles hőmérséklethatárok között, azaz 77 °C és 155 °C között végezhetjük.

Az alábbi VI. táblázatban mutatjuk be a különböző húzott szálakkal kapcsolatos előállítási körülményeket. Mindegyik nem húzott szál típus esetén feltüntetjük azt a T hőmérsékletet (°C), amelyre a húzást beállítjuk, továbbá az alkalmazott hatásos húzási sebességet (arány: a 2. henger sebessége/ 1. henger sebessége)

VI. Táblázat

Nem húzott szál (vizsgálat száma)	T (°C)	λ	Referencia
15.1	77	4,23	8,11
15.1	"	4,76	8,12
15.1	103	4,49	8,13
15.1	"	5,08	8,14
15.1	116	3,93	8,15
15.1	"	4,41	8,16
15.2	131	4,93	8,21
15.2	143	4,56	8,22
15.2	"	4,75	8,23
15.3	77	4,06	8,31
15.3	"	4,38	8,32
15.3	116	4,96	8,33
15.3	143	4,85	8,34
15.3	"	5,14	8,35
15.3	155	3,70	8,36
15.3	"	4,00	8,37
15.4	77	4,56	8,40
15.4	"	4,91	8,41
15.4	116	4,71	8,42
15.4	"	5,06	8,43
15.4	145	4,38	8,44
15.4	"	4,78	8,45
15.4	"	5,21	8,46
15.4	155	4,37	8,47
15.4	"	4,72	8,48
15.4	"	4,99	8,49
15.5	117	4,08	8,51
15.5	"	4,42	8,52
15.5	"	4,72	8,53
15.5	143	3,79	8,54
15.5	"	4,17	8,55
15.5	"	4,54	8,56
15.6	117	4,39	8,61
15.6	"	4,75	8,62
15.6	"	4,92	8,63
15.6	143	4,25	8,64
15.6	"	4,62	8,65
15.6	"	4,94	8,66

Húzás után az alkalmazott húzási arány értékétől függően egyetlen, 100 μm és 120 μm közötti átmérőjű szálat kapunk.

Nem észlelünk különösebb különbséget 15.1 és 15.2 összehasonlító készítmények (PA-6) és a találmányunk szerinti 2 % vagy 5 %

sok elágazást tartalmazó poliamidot tartalmazó készítmények húzhatósága között.

Különösen a maximális elérhető húzási sebesség marad összehasonlítható (az 5.2 és 5.9 között a hőmérséklettől függően).

Hasonló módon, összehasonlító húzási sebességet alkalmazhatunk ezen különböző készítmények között 3,7-től 5,2-ig a végső kívánt szakadási nyúlástól függően.

15.D

A húzott szálak jellemzése

A húzott szálakat mechanikai tulajdonságaikkal jellemezzük, amelyet Erichsen típusú standard feszültségmérő berendezésben határozzuk meg.

Mérési körülmények:

– a vizsgálati minta kezdeti hossza a pofák között 50 mm,

– pneumatikus pofák,

– a pofák mozgási sebessége 50 mm/perc,

– 23 °C-os klimatizált helység és 50 % relatív páratartalom, ahol a húzott szálakat a vizsgálat elvégzése előtt 48 órán át előkondicionáljuk,

– a szakítószilárdság mérése a szakító erő (N) elosztásával a kezdeti keresztmetszeten (mm^2),

– a szekánsmodulus meghatározása 5 % nyúlásnál,

– adatok átlagolása 6-12 vizsgálati minta alapján

VII. Táblázat eredménye

Húzott szál	σ_r (MPa)	ε_r (%)	E (GPa)
15,11	845	16,9	3,877
15,12	761	20,0	3,859
15,13	695	22,5	3,373
15,14	936	19,5	4,267
15,15	578	28,8	2,844
15,16	535	31,8	2,518
15,21	804	20,3	3,752
15,22	607	30,6	2,841
15,23	867	21,7	3,881
15,31	521	33,5	3,021
15,32	592	23,8	3,411
15,33	768	22,1	3,680
15,34	660	24,3	3,478
15,35	733	20,7	3,783
15,36	502	34,2	3,421
15,37	596	26,6	3,838
15,40	612	32,1	3,149
15,41	679	25,9	3,167
15,42	725	30,1	3,685
15,43	800	23,8	3,942
15,44	617	33,7	3,668
15,45	692	27,0	4,015
15,46	872	19,2	4,519
15,47	645	24,7	4,180
15,48	651	26,7	3,897
15,49	820	21,5	4,773
15,51	557	27,6	4,358
15,52	614	24,9	4,568
15,53	740	22,7	5,447
15,54	507	24,6	4,417
15,55	510	33,8	4,029
15,56	660	22,4	5,189
15,61	654	29,1	4,956
15,62	586	26,5	4,488
15,63	808	22,0	5,647
15,64	552	34,2	4,228
15,65	749	23,8	5,562
15,66	907	24,9	6,439

σ_r: szakítóerő

ε_r: szakadási nyúlás

E: modulus

A megfelelő adatokat a mellékelt 2., 3. és 4. ábrán is bemutatjuk. Ezek közül:

a 2. ábrán a modulus látható a szakítószilárdság függvényében $E = f(\sigma_r)$,

a 3. ábrán a szakítószilárdság látható a szakítási nyúlás függvényében $(\sigma_r) = f(\varepsilon_r)$

a 4. ábrán a modulus látható a szakítási nyúlás függvényében $E = f(\varepsilon_r)$,

az ábrákon látható jelek jelentése:

\+ tiszta PA-6 (8.11-től 8.16-ig és 8.21-től 8.23-ig vizsgálatok)

Δ PA-6 2 % HBPA-COOH-val (8.31-től 8.37-ig vizsgálatok)

$\div$ PA-6 2 % HBPA-NH_2-val (8.40-től 8.49-ig vizsgálatok)

$\leq$ PA-6 5 % HBPA-COOH-val (8.51-től 8.56-ig vizsgálatok)

$\rightarrow$ PA-6 5 % HBPA-NH_2-val (8.61-től 8.66-ig vizsgálatok)

HBPA jelentése 1/1 =(I)/(II) arányú sok elágazás tartalmazó poliamid.

A találmányunk szerinti megoldással előállított termékek szembetűnő tulajdonsága, hogy olyan kompromisszumok alakíthatók ki, amelyek eltérnek a kizárólag PA-6-tal elérhetőtől.

A 2. és 4. ábrákon bemutatott görbékből látható, hogy a szakadási nyúlás és szakítószilárdság közötti kompromisszum eltér a találmányunk szerinti, sok elágazást tartalmazó poliamidot és nylon-6-ot tartalmazó készítmények esetében.

Tehát nyilvánvalónak tűnik, hogy a szilárdság/szakadási nyúlás közötti kompromisszum megőrizhető, ezzel egyidejűleg a modulus értéke jelentősen nő.

16. Példa

Egy kétmenetes extruder alkalmazásával 98 tömegrész nylon-6-ot és 2 tömegrész 4. példa szerinti sok elágazást tartalmazó

kopoliamidot (PAMB) tartalmazó készítményt állítunk elő. A készítmény (PA-6 + PAMB) granulátumokat képez, amikor elhagyja az extrudert.

A granulátumokat az alábbiakkal jellemezhető festőfürdőbe merítjük:

- festék: 150 % Rawl poláros kék,
- koncentráció: 1 %,
- a fürdő aránya: 1/50,
- kémhatás: pH 6.

A fürdő hőmérsékletét 1 °C/perc sebességgel 98 °C-ra emeljük, ezután a fürdőt 98 °C-on tarjuk 30 percig. A fürdő hőmérsékletét ezután 2 °C/perc sebességgel csökkentjük.

Hasonló kísérletet végzünk a sok elágazás tartalmazó kopoliamidot nem tartalmazó nylon-6-tal (PA-6).

Mind a festés előtt, mind a festés után kolorimetriás vizsgálattal meghatározzuk a fürdő festékveszteségét.

A granulátumokban lévő amin lánczáró csoportok koncentrációját is meghatározzuk a festés előtt. Az eredményeket a VIII. táblázatban mutatjuk be.

VIII. Táblázat

	PA-6- +PAHB	PA-6
Amin lánczáró csoportok	126 mg/kg	42 mg/kg
Festékveszteség	95 %	44 %

Szabadalmi igénypontok

1. Sok elágazást tartalmazó kopoliamid, amely az alábbi reakcióval van előállítva:

– legalább egy (I) általános képletű

$$A\text{-}R\text{-}B_f \qquad (I)$$

monomer, amelynek képletében

A jelentése egy első típusú, polimerizációban reaktív funkcióscsoport,

B jelentése egy második típusú, polimerizációban reaktív funkcióscsoport, amely az A helyettesítővel reakcióba képes lépni,

R jelentése szénhidrogén alapú csoport, amely adott esetben heteroatomokat tartalmaz, és

f értéke egy monomerben jelenlévő reaktív funkcióscsoportok teljes száma, mégpedig $f \geq 2$, előnyösen $2 \leq f \leq 10$; és

– legalább egy (II) általános képletű

$$A'\text{–}R'\text{-}B' \qquad (II),$$

két funkcióscsoportot tartalmazó monomer vagy a megfelelő laktámok, amely képletben

A', B' és R' jelentése azonos a fentebb az (I) általános képletben A, B és R jelentésénél megadottakkal;

ahol az (I)/(II) mólarány a következő:

$$0{,}05 < I/II \text{ és}$$

előnyösen $0{,}125 \leq I/II \leq 2$;

továbbá az (I) vagy (II) általános képletű monomerek legalább egyikében az R vagy R' csoportok legalább egyike alifás, cikloalifás vagy arilalifás csoport.

2. Az 1. igénypont szerinti sok elágazást tartalmazó kopoliamid, ahol az

(I) és (II) általános képletű monomerekben lévő szénhidrogén alapú R és R' csoportok az alábbiak lehetnek:

i) legalább egy egyenes vagy elágazó láncú alifás csoport;

ii) legalább egy cikloalifáscsoport; és/vagy

iii) legalább egy aromás csoport, amely egy vagy több aromás gyűrűt tartalmaz; és/vagy

iv) legalább egy arilalifás csoport, amely i), ii), iii) és iv) csoportok adott esetben helyettesítve lehetnek és/vagy heteroatomokat tartalmazhatnak; és

ahol

- A vagy A' jelentése egy amin vagy aminsó típusú vagy egy sav, észter, savhalogenid vagy amid típusú reaktív funkcióscsoport;
- B vagy B' jelentése egy sav, észter, savhalogenid vagy amid típusú vagy egy amin vagy aminsó típusú reaktív funkcióscsoport.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti sok elágazást tartalmazó kopoliamid, amelyben a (II) általános képletű két funkcióscsoportot tartalmazó monomerek legalább egy része prepolimer formában van.

4. A 3. igénypont szerinti sok elágazást tartalmazó kopoliamid, amelyben a polimerizációban reaktív A, B, A' és B' funkcióscsoportok karbonsav- vagy amin-funkcióscsoportok.

5. Az 1-4. igénypontok bármelyike szerinti sok elágazást tartalmazó kopoliamid, amely egy (III) általános képletű

$$R^1(B'')_n \qquad \text{(III)}$$

monomer „magot" tartalmaz, amelynek képletében

R^1 jelentése helyettesített vagy helyettesítetlen szénhidrogén alapú csoport, például szilikon, egyenes vagy elágazó alkil-, aromás, alkilaril-, arilalkil- vagy cikloalifáscsoport, amely telítetlen kötéseseket és/vagy heteroatomokat tartalmazhat;

B'' jelentése a B vagy B' helyettesítővel azonos tulajdonságú reaktív funkcióscsoport;

n ≥ 1, előnyösen $1 \leq n \leq 100$.

6. Az 1-5. igénypontok bármelyike szerinti sok elágazást tartalmazó kopoliamid, amely (IV) általános képletű

$$R^2(A'')_n \qquad (IV)$$

„lánchatároló" monomert tartalmaz, amelynek képletében

R^2 jelentése helyettesített vagy helyettesítetlen szénhidrogén alapú csoport, például szilikon, egyenes vagy elágazó láncú alkil-, aromás, arilalkil-, alkilaril- vagy cikloalifáscsoport, amely egy vagy több telítetlen kötést és/vagy egy vagy több heteroatomot tartalmazhat;

A'' jelentése az A vagy A' helyettesítővel azonos tulajdonságú reaktív funkcióscsoport.

7. Az 1-6. igénypontok bármelyike szerinti sok elágazást tartalmazó kopoliamid, amelyben az (I) általános képletű monomer egy olyan vegyület, amelynek képletében A jelentése amin-funkcióscsoport, B jelentése karboxil-funkcióscsoport, R jelentése aromás csoport és f értéke 2.

8. Az 1-6. igénypontok bármelyike szerinti sok elágazást tartalmazó kopoliamid, amelyben az (I) általános képletű monomer

- 5-aminoizoftálsav,
- 6-aminoundekándisav,
- 3-aminopimelin-disav,

- aszparaginsav,
- 3,5-diaminobenzoesav,
- 3,4-diaminobenzoesav,
- lizin vagy
- ezek keveréke.

9. Az 1-8 igénypontok bármelyike szerinti sok elágazást tartalmazó kopoliamid, amelyben a (II) általános képletű két funkcióscsoportot tartalmazó monomer,

- ε-kaprolaktám, és/vagy a megfelelő aminosav: aminokapronsav, és/vagy
- para- vagy meta-aminobenzoesav, és/vagy
- 11-aminoundekánsav, és/vagy
- laurillaktám és/vagy a megfelelő aminosav: 12-aminododekánsav.

10. Az 1-9. igénypontok bármelyike szerinti sok elágazást tartalmazó kopoliamid, amelyben a (IV) általános képletű monomereknek az (I) általános képletű két funkcióscsoportot tartalmazó monomerekre vonatkoztatott mólaránya az alábbi:

$$\frac{(IV)}{(I)} \leq 10$$

előnyösebben

$$\frac{(IV)}{(I)} \leq 5$$

még előnyösebben

$$0 = \frac{(IV)}{(I)} \leq 2$$

és a (III) „mag" funkcióscsoportot tartalmazó monomereknek az (I) általános képletű sok funkcióscsoportot monomerekre vonatkoztatott mólaránya az alábbi

$$\frac{(III)}{(I)} \leq 1$$

előnyösebben

$$\frac{(III)}{(I)} \leq 1/2$$

még előnyösebben

$$0 = \frac{(III)}{(I)} \leq 1/3.$$

11. Az 5-10. igénypontok bármelyike szerinti sok elágazást tartalmazó kopoliamid, amely

olyan részecskék formájában van, amely részecskék mindegyike egy vagy több elágazó szerkezetet tartalmaz és

az elágazó szerkezet(ek) fókuszpontjánál funkcióscsoportot tartalmaz(nak) a (III) általános képletű monomerekből adódóan, amelyek hordozzák az említett funkcióscsoportot vagy funkcióscsoportokat és/vagy

az elágazó szerkezetek szélén (IV) általános képletű monomerekből adódóan, amelyek hordozzák az említett funkcióscsoportot vagy funkcióscsoportokat.

12. Eljárás az 1-11. igénypontok bármelyike szerinti sok elágazást tartalmazó kopoliamid előállítására, **azzal jellemezve**, hogy az (I) általános képletű monomereket lényegében egymással és a (II) általános képletű monomerekkel - amelyek egymással is reagálnak -

és adott esetben a (III) és/vagy a (IV) általános képletű monomerekkel polikondenzációs reakciónak vetjük alá megfelelő hőmérsékleten és nyomáson; amely polimerizációt ömledékben, oldatban vagy szilárd állapotban, előnyösen ömledékben vagy oldatban végezzük, amelynek során előnyösen a (II) általános képletű monomert használjuk oldószerként.

13. A 12. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy legalább egy polikondenzációs katalizátort használunk.

14. Az 1-11. igénypontok bármelyike szerinti sok elágazást tartalmazó kopoliamidon alapuló vegyület, amely az alábbiakat tartalmazza:

- egy 1-11. igénypontok bármelyike szerinti sok elágazást tartalmazó kopoliamid, amely láncvégi funkcióscsoportokat tartalmaz;
- kémiai vegyületek, amelyek a láncvégi funkcióscsoportok legalább egy részéhez kapcsolódnak.

15. A 14. igénypont szerinti vegyület, amelyben a kémiai vegyületek szerves alapúak és a láncvégi funkcióscsoportokhoz kovalens kötéssel kapcsolódnak.

16. A 15. igénypont szerinti vegyület, amelyben a vegyületek ionok, fémionok, fém- vagy fémoxid alapú részecskék, amelyek a láncvégi funkcióscsoportokhoz ionos vagy kelát-kölcsönhatással kapcsolódnak.

17. Eljárás a 14-16. igénypontok bármelyike szerinti vegyületek előállítására, **azzal jellemezve**, hogy a sok elágazást tartalmazó kopoliamid szintézise után annak kezelésével állítjuk elő.

18. Egy 1-11. igénypontok bármelyike szerinti kopoliamidon alapuló vegyület, amely az (I), (II), (III) vagy (IV) általános képletű mo-

nomerek legalább egyikén lévő, az amid funkcióscsoporttól eltérő kémiai funkcióscsoportokat tartalmaz.

19. Eljárás a 18. igénypont szerinti vegyület előállítására, **azzal jellemezve**, hogy az (I) általános képletű monomereket lényegében önmagukkal és a (II) általános képletű monomerekkel - amelyek egymással is reagálnak - és adott esetben a (III) és/vagy a (IV) monomerekkel polikondenzációs reakciónak vetjük alá, ahol legalább az egyik monomer olyan kémiai funkcióscsoportot hordoz, amely eltér azoktól a kémiai funkcióscsoportoktól, amelyek reagáltatásával alakulnak ki az amidkötések.

20. Az 1-11., 14-16. vagy 18. igénypontok bármelyike szerinti sok elágazást tartalmazó kopoliamid-származékok alkalmazása egyenes vagy elágazó polimerek, előnyösen poliamidok reológiai módosítószereként.

21. Az 1-11., 14-16. vagy 18. igénypontok bármelyike szerinti sok elágazást tartalmazó kopoliamid származékok alkalmazása polimerek, előnyösen poliamidokat és/vagy poliésztereket tartalmazó polimerek termomechanikai tulajdonságainak módosítására alkalmas anyagokként.

22. A 11., 14-16. vagy 18. igénypontok bármelyike szerinti sok elágazást tartalmazó kopoliamid származékok alkalmazása polimerek, előnyösen poliamidokat és/vagy poliésztereket tartalmazó polimerek hidrofil/hidrofób tulajdonságát módosító adalékanyagként.

23. Az 1-11., 14-16. vagy 18. igénypontok bármelyike szerinti sok elágazást tartalmazó kopoliamid származékok alkalmazása hőrelágyuló műanyag, előnyösen poliamid vagy poliészter színezési tulajdonságainak módosítására alkalmas adalékanyagként.

24. A 21. vagy 23. igénypont szerinti alkalmazás, ahol a poliamid nylon-6.

25. A 11. és 14-19. igénypontok bármelyike szerinti sok elágazást tartalmazó kopoliamid származékok alkalmazása szervetlen és/vagy szerves vegyületek diszperzióinak, előnyösen vizes diszperzióinak stablizálószereként.

26. Hőrelágyuló polimerkészítmény, amely a következőket tartalmazza:

- egy polimer-mátrix;
- legalább egy adalékanyag, amely legalább egy, a 1-19. igénypontok bármelyike szerinti sok elágazást tartalmazó kopoliamidot tartalmaz.

27. A 26. igénypont szerinti hőrelágyuló polimerkészítmény, ahol a sok elágazást tartalmazó kopoliamidot tartalmazó adalékanyag a készítmény teljes tömegére vonatkoztatott száraz tömegben kifejezve

	0,001 és 70 közötti;
előnyösen	0,001 és 50 közötti és
még előnyösebben	0,001 és 30 közötti arányban van jelen.

28. A 26. vagy 27. igénypont szerinti készítmény, amely mátrix a nylon-6-on alapul.

29. Diszperzió vagy oldat, előnyösen vizes diszperzió vagy vizes oldat, amely az alábbiakat tartalmazza:

- folyadékdiszperziós (vagy szolubilizációs) közeg, amely előnyösen vizes közeg;
- legalább egy diszpergált szerves és/vagy szervetlen termék;
- legalább egy stablizálószer, amely legalább egy, a 11. vagy 14-19. igénypontok bármelyike szerinti funkcióscsoportot és sok elágazást tartalmazó poliamidot tartalmaz.

30. Termék, amely előnyösen a 18-20. igénypontok bármelyike szerinti készítményből ömlesztéssel, fröccsöntéssel, fröccsöntés-

sel/fúvással, extrudálással/fúvással, extrudálással/szálképzéssel van előállítva; amely termék előnyösen szál, rost, film vagy öntött alkotórész.

A meghatalmazott:

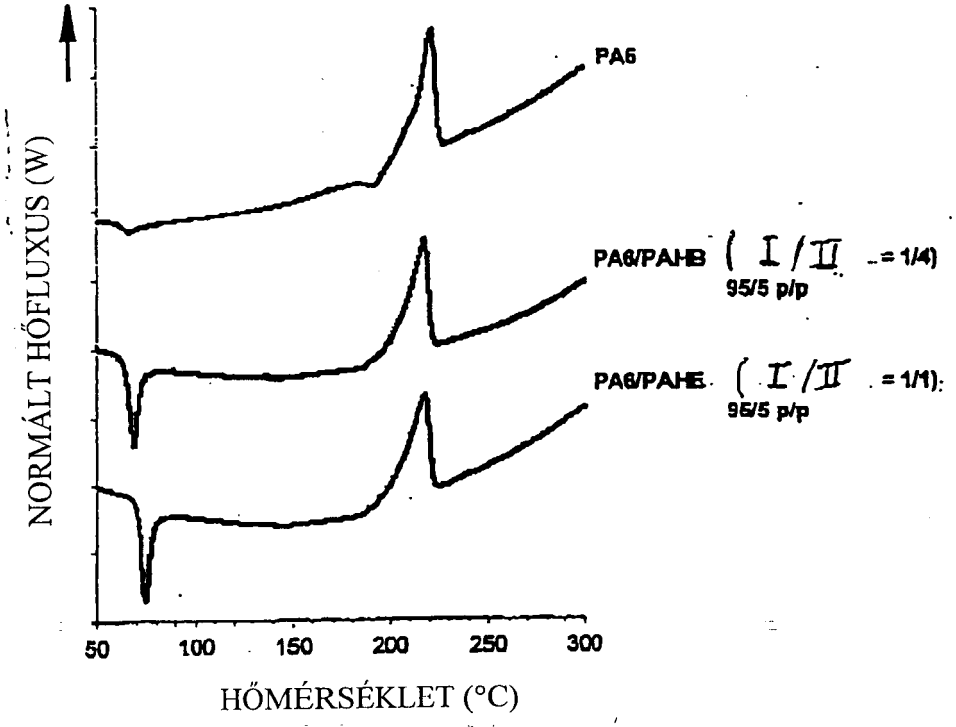
DANUBIA
Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.
47.

Dr. Fehérvári Flóra
szabadalmi ügyvivő

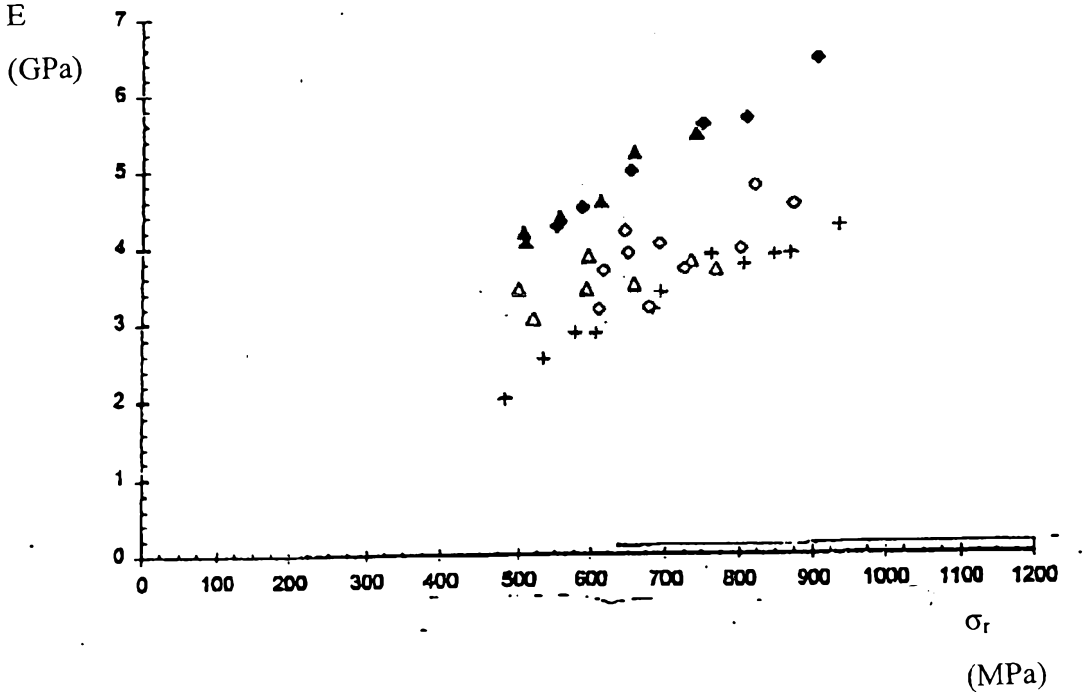
53 oldal leírás
2 oldal rajz
55 oldal

KÖZZÉTÉTELI PÉLDÁNY

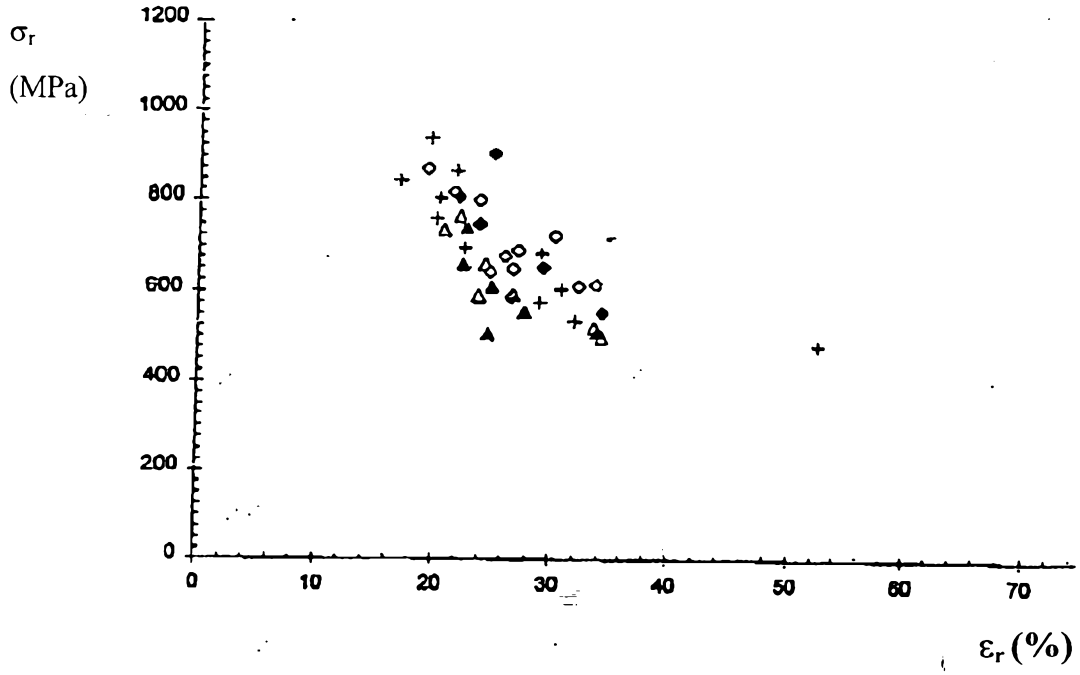
1. ÁBRA



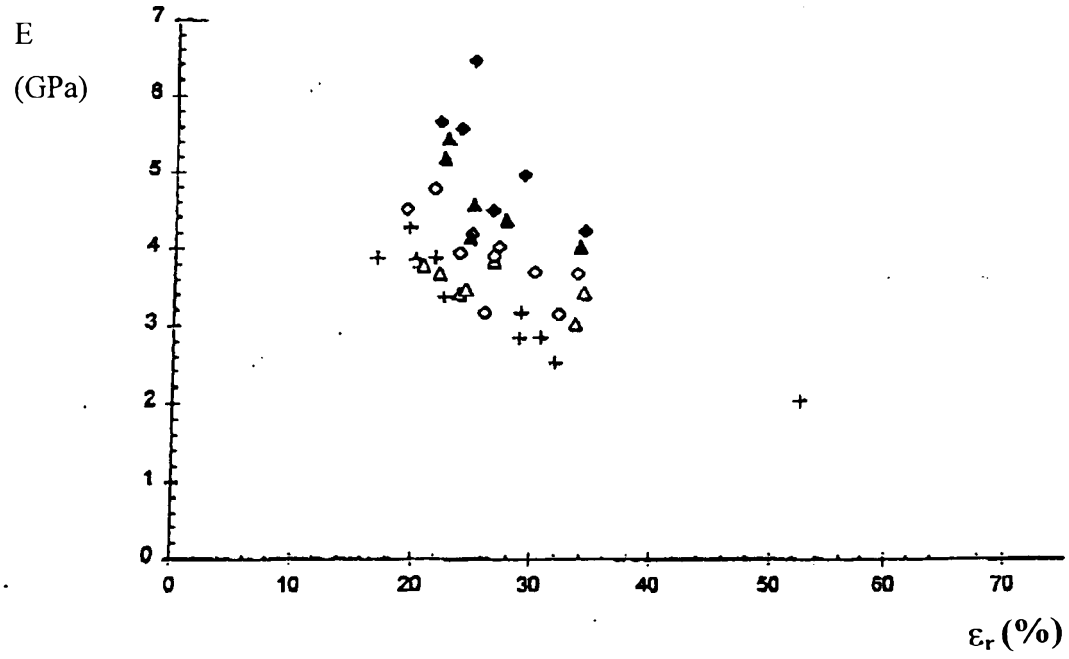
2. ÁBRA



3. ÁBRA


σr
(MPa)
1200
1000
800
600
400
200
0
0
10
20
30
40
50
60
70
εr (%)

4. ÁBRA


E
(GPa)
7
6
5
4
3
2
1
0
0
10
20
30
40
50
60
70
εr (%)