



DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) **Ausschließungspatent**

Korrigiert gemäß § 23 Absatz 2 Anordnung
über die Verfahren vor dem Patentamt

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **204 934 C4**

3(51) C 08 G 69/14

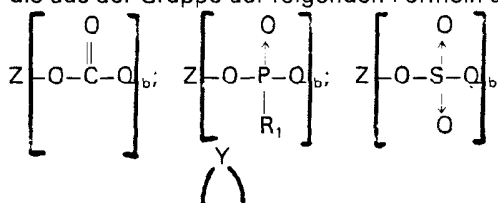
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21)	AP C 08 G / 240 746 6	(22)	15.06.82	(44)	18.12.85
(31)	274131	(32)	16.06.81	(44)	14.12.83
	274330		16.06.81	(33)	US
	274331		16.06.81		
	374851		04.05.82		
	374852		04.05.82		
	374853		04.05.82		

- (71) siehe (73)
 (72) Gabbert, James D.; Garner, Albert Y.; Hedrick, Ross M., US
 (73) Monsanto CO, St. Louis, Missouri 63167, 800 North Lindbergh Boulevard, US

(54) Verfahren zur Herstellung von Nylon-Blockpolymeren

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Nylonblockpolymeren durch Umsetzung eines Laktammonomers, eines basischen Laktampolymerisationskatalysators und einer funktionellen Azyllaktamsubstanz, die aus der Gruppe der folgenden Formeln ausgewählt ist



worin Q gleich $-\text{N}-\text{C}=\text{O}$ ist, wobei Y gleich C_3-C_{11} Alkylen ist;

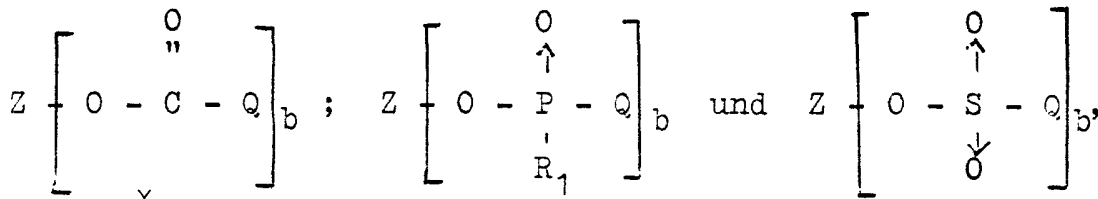
R_1 ein Alkyl, Aryl, Aralkyl, Alkyloxy, Aryloxy, Halogen oder eine Aralkyloxygruppe ist;

b eine ganze Zahl gleich 2 oder mehr ist;

Z eine Einheit von: 1. einem Polyäther mit einem Mindestmolekulargewicht von etwa 2000 oder 2. einem Polyester, der Polyäthereinheiten mit einem Mindestmolekulargewicht von etwa 2000 enthält.

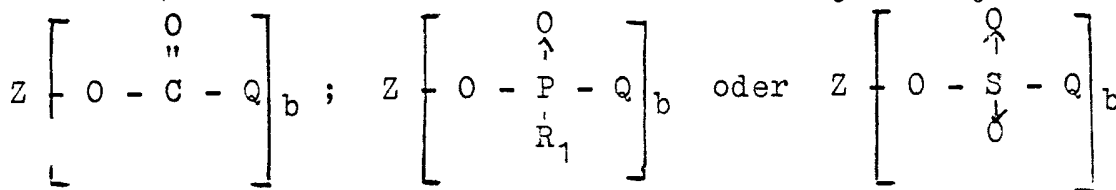
Erfindungsanspruch:

- 1 Verfahren zur Herstellung eines Nylonblockpolymers, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Laktammonomer, der basische Laktampolymerisationskatalysator und eine funktionelle Azyllaktamsubstanz, die aus der Gruppe der Substanzen der folgenden Formeln ausgewählt ist



- Q gleich $-\text{N} - \overset{\text{Y}}{\text{C}} = \text{O}$ ist, wobei Y gleich $\text{C}_3 - \text{C}_{11}$ Alkylen ist;
 R_1 ein Alkyl, Aryl, Aralkyl, Alkyloxy, Aryloxy, Halogen oder eine Aralkyloxygruppe ist;
 b eine ganze Zahl gleich 2 oder mehr ist;
 Z eine Einheit von (1) einem Polyather mit einem Mindestmolekulargewicht von ca. 2 000 oder (2) einem Polyester, der Polyathereinheiten mit einem Mindestmolekulargewicht von ca. 2 000 enthält, ist, miteinander umgesetzt werden.

- 2 Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Laktammonomer, der basische Laktampolymerisationskatalysator und funktionelle Azyllaktamsubstanzen, die mindestens eine der Substanzen der allgemeinen folgenden Formeln haben,



wobei

- Q gleich $-\text{N} - \overset{\text{Y}}{\text{C}} = \text{O}$ ist, wobei Y gleich $\text{C}_3 - \text{C}_{11}$ Alkylen ist;
 R_1 Alkyl, Aryl, Aralkyl, Alkyloxy, Aryloxy, Halogen oder eine Aralkyloxygruppe ist,
 b eine ganze Zahl gleich 2 oder mehr ist;
 Z eine Einheit von (1) einem Polyather mit einem Mindestmolekulargewicht von ca. 2 000 oder (2) einem Polyester, der Polyathereinheiten mit einem Mindestmolekulargewicht von ca. 2 000 enthält, ist, und der Durchschnittswert für b dieser funktionellen Substanzen größer als 2 ist.

miteinander umgesetzt werden.

- 3 Verfahren nach den Punkten 1 oder 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß Z eine Einheit von (1) einem Polyather, der von einem Triol abgeleitet ist, oder (2) einem Polyester, der von Triolen abgeleitete Polyathereinheiten enthält, ist.
 4 Verfahren nach Punkt 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß Z eine Einheit von (1) einem Polyather, der von einem Triol mit einem Mindestmolekulargewicht von ca. 3 000 abgeleitet ist, oder (2) einem Polyester mit Polyathereinheiten, die von Triolen mit einem Mindestmolekulargewicht von ca. 3 000 abgeleitet sind, ist.
 5 Verfahren nach den Punkten 1 oder 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Polyather Poly(oxyathylen), Poly(oxybutylen), Poly(oxypropylen) oder ein Blockpolymer von Poly(oxypropylen) und Poly(oxyathylen) umfaßt
 6 Verfahren nach den Punkten 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß es bei einer Temperatur von ca. 70°C bis ca. 250°C durchgeführt wird
 7 Verfahren nach Punkt 6, **gekennzeichnet dadurch**, daß es bei einer Temperatur von ca. 120°C bis ca. 170°C durchgeführt wird.
 8 Verfahren nach den Punkten 1 oder 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Katalysator Kaprolaktammagnesiumbromid oder -chlorid ist

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Nylonblockpolymeren unter Verwendung bestimmter funktioneller Saurehalogenid- und Azyllaktamsubstanzen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Polymere mit Polyamidsegmenten und Segmenten einer anderen Substanz sind auf diesem Fachgebiet offenbart (bekannt) und werden nachfolgend als „Nylonblockpolymere“ bezeichnet

Eine Kombination von Polyamidsegmenten und Segmenten einer anderen polymeren Substanz gestattet es, Blockpolymere mit einzigartigen Kombinationen von Eigenschaften zu gewinnen. Die Eigenschaften können durch Variieren der Polyamid- und/oder anderer polymerer Segmente im Blockpolymer verändert werden. Derartige Blockpolymere haben sich als besonders geeignet für die Verwendung als Fasern, Gewebe, Filme und Preßharze gezeigt.

In den US-PS 4 031 164 und 4 223.112 werden Nylonblockpolymere beschrieben, die Nylonsegmente enthalten, welche von Laktammonomeren und anderen von Polyolen abgeleiteten polymeren Blöcken abgeleitet sind. Polyazyllaktame liefern Bindungen für Blöcke in den von Hedrick und Gabbert beschriebenen Nylonblockpolymeren. Es können Formteile mit einer einmaligen Kombination von Eigenschaften aus den dort beschriebenen Nylonblockpolymeren hergestellt werden.

In den o g Patenten von Hendrick und Gabbert wird beschrieben, daß die Herstellung der darin beschriebenen Blockpolymere das Zusammenmischen von Laktammonomer, Polyol, Laktampolymerisationskatalysator und Polyazyllaktam umfaßt. Das katalytische Verfahren für die Imidalkoholkondensation, das im US-PS 30.371 geschrieben steht (neu herausgegeben am 12. 8. 1980), kann bei der Herstellung der Nylonblockpolymere nach Hedrick und Gabbert angewendet werden.

In der US-PS 3 657 385 sind Blockpolymere offenbart, die aus Laktammonomer und Polyarylenpolyathern hergestellt werden, indem das Laktammonomer mit einem Katalysator-Initiator-System bestehend aus einem oder mehreren gewisser Polyarylenpolyather als dem Initiator oder Aktivator anionisch polymerisiert wird. Die einzelnen als nützlich offenbarten Polyarylenpolyather-Initiatoren haben Endgruppen, die aus verschiedenen spezifizierten Gruppen ausgewählt sind.

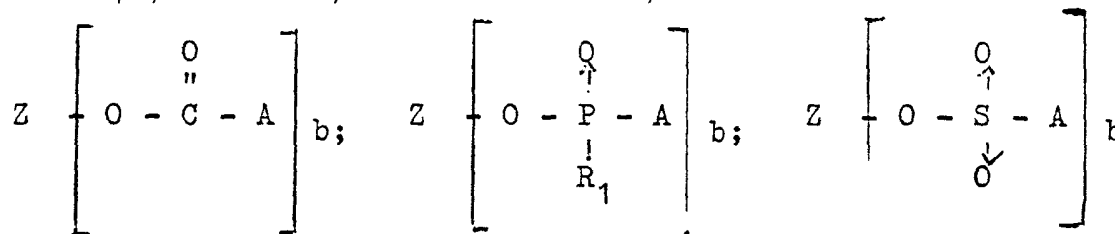
Alternativverfahren für die Herstellung von Nylonblockpolymeren, z. B. des in den o. g. Patenten von Hedrick und Gabbert beschriebenen Typs, waren für die Fachleute auf diesem Gebiet von Interesse und sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Ziel der Erfindung

Mit der Erfindung sollen die Mängel des Standes der Technik beseitigt werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Gemäß dieser Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung eines Nylonblockpolymers bereitgestellt, bei dem Laktammonomer, basischer Laktampolymerisationskatalysator und eine funktionelle Azyllaktamsubstanz der Formeln



worin

A gleich X oder Q ist;

X ein Halogen ist;

Q gleich — N — C — O ist, wobei Y gleich $\text{C}_3\text{—C}_{11}$ Alkylen ist;

b eine ganze Zahl gleich 2 oder mehr ist;

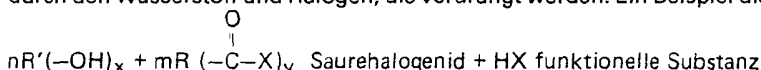
R eine zwei- oder mehrwertige Gruppe ist, die aus Kohlenwasserstoffgruppen und Kohlenwasserstoffgruppen mit Ätherbindungen ausgewählt ist;

Z ein Segment ist von/ 1. einem Polyäther mit einem Mindestmolekulargewicht von 2 000 oder 2. einem Polyester mit Polyätherteilen, die Mindestmolekulargewichte von ca. 2 000 haben, in reaktiven Kontakt gebracht werden.

Die hierin beschriebenen funktionellen Säurehalogenidsubstanzen können hergestellt werden durch Reagieren einer hydroxylhaltigen Substanz mit einer funktionellen Säurehalogenidsubstanz, die zwei oder mehr

Karboxylsäurehalogenidgruppen

(z. B. $\text{— C — Halogengruppen}$) enthält. Im Reaktionsgemisch sollten die äquivalenten Mengen der Säurehalogenidgruppen im Überschuß gegenüber den Hydroxylgruppen vorliegen. Bei dieser Reaktion lagert sich die Säurehalogenidsubstanz an die Hydroxylstellen in der hydroxylhaltigen Substanz über Esterbindungen an. Das Nebenprodukt Halogenwasserstoff entsteht durch den Wasserstoff und Halogen, die verdrängt werden. Ein Beispiel dieser Reaktion kann wie folgt dargestellt werden:



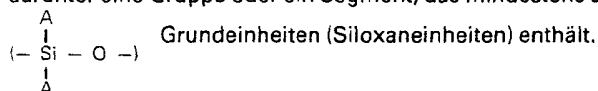
worin $my > nx + 2$

In der obigen Reaktion ist $R'(\text{—OH})_x$ eine Substanz, die zwei oder mehr Hydroxylgruppen enthält, d. h. x ist mindestens 2, vorzugsweise 2 bis 4.

Diese Substanz kann ein Diol, Triol oder eine Substanz mit einem größeren Hydroxylgehalt sein. Die R' -Gruppe in der hydroxylhaltigen Substanz kann ein Kohlenwasserstoff (vorzugsweise mit einem Molekulargewicht von mindestens 100), ein Polyäther oder eine Polysiloxangruppe sein.

Es ist selbstverständlich, daß, wenn nichts anderes angegeben ist, „Molekulargewicht“ für Polymere oder polymere Segmente hier für numerisches Durchschnittsmolekulargewicht steht, das nach den bekannten Methoden bestimmt werden kann, z. B. nach der Gel-Phasenchromatografie.

Wenn in der vorliegenden Anmeldung auf eine „Polysiloxan“-Gruppe oder ein -segment Bezug genommen wird, versteht man darunter eine Gruppe oder ein Segment, das mindestens 50 Gew.-% einer oder mehrerer



Bei dieser Struktur für Siloxaneinheiten kann A Methyl oder Phenyl sein. Polysiloxangruppen oder -segmente weisen im typischen Fall noch andere Gruppen auf, beispielsweise Ethergruppen mit Resten von niederen Alkylen wie Ethan, wobei diese Gruppen im typischen Fall endständige Gruppen einer Kette von Siloxangrundeinheiten sind. Diese anderen Gruppen können bis zu 50 Gew.-% der Polysiloxangruppe, vorzugsweise weniger als 30 % bilden.

Bevorzugte R' -Gruppen sind Kohlenwasserstoff- und Polyethergruppen. Beispiele für Kohlenwasserstoffgruppen sind Alkylen bei Diolen wie Ethylenglykol und polymere Kohlenwasserstoffe wie ein Segment von Polybutadien, das so funktionalisiert werden kann, daß es zwei oder mehr Hydroxylgruppen enthält. Ein Polyoxypropylensegment, das so funktionalisiert werden kann, daß es zwei oder mehr Hydroxylgruppen enthält, ist ein Beispiel für eine Polyethergruppe.

Beispiele von hydroxylhaltigen Stoffen, die bei der oben dargestellten Reaktion genutzt werden können, sind Ethylenglykol, Propylenglykol, Poly(oxybutylen)glykol, Poly(oxyethylen)glykol, Poly(oxypropylen)diol, Poly(oxypropylen)triol, Poly(oxypropylen)tetrol, Polybutadiendiol, hydroxylfunktionalisierte Polydimethylsiloxane und deren Kombinationen, beispielsweise Blockpolymere von Poly(oxypropylen) und Poly(oxyethylen), die mit zwei oder mehr Hydroxylgruppen funktionalisiert wurden.

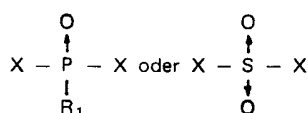
Das Säurehalidmaterial in der oben dargestellten Reaktion, d. h., $R(\text{— C — X})_y$, enthält zwei oder mehr Säurehalidgruppen, d. h., y ist größer als 1, im allgemeinen 2, 3 oder 4, vorzugsweise 2. Die R-Gruppe in diesem Säurehalidmaterial ist eine Kohlenwasserstoffgruppe oder eine Etherbindungen enthaltende Kohlenwasserstoffgruppe (im allgemeinen bis zu 20 Gew.-% Ethersauerstoff). Bevorzugt werden Kohlenwasserstoffgruppen, vor allem solche mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen. Noch stärker

bevorzugt werden R-Gruppen, die Kohlenwasserstoffgruppen oder Kohlenwasserstoffgruppen mit Etherbindungen sind, welche zumindest drei aufeinanderfolgend gebundene Elementaratome zwischen je zwei an R gebundenen Karbonylgruppen haben. Beispiele für bevorzugte Saurehalide sind Sebazinsäurechlorid und Phthalsäurechlorid, bei denen die angelagerten Karbonylgruppen entweder in Meta- oder in Parastellung sind, d. h., Isophthaloyl- bzw. Terephthaloylsäurechlorid. Anstelle des in der obigen Reaktion dargestellten Saurehalids können

Saurehalide mit der Struktur
$$\text{X} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{X}$$
 eingesetzt werden. Bei der oben dargestellten Struktur ist X ein Halogen.

Bei einem anderen Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung können anstelle der Saurehalide, die oben als geeignet für die obige Reaktion beschrieben wurden, Saurehalide mit

der Struktur
$$\text{X} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{X}$$
 oder auch phosphor- oder schwefelhaltige Saurehalide mit den Strukturen

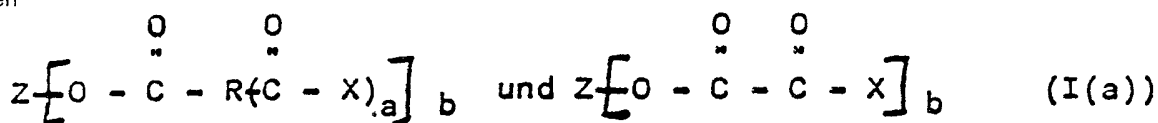


eingesetzt werden, wobei X wie oben definiert ist und R₁ eine Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Halogen-, Alkyloxy-, Aryloxy- oder Aralkyloxygruppe ist.

Beispiele von Saurehaliden, die in der oben genannten Reaktion eingesetzt werden können, sind Adipoylchlorid, Terephthaloylchlorid, Trimesoylchlorid, Trimellitchlorid, Oxalylchlorid, Isophthaloylchlorid, Pyromellitoylchlorid, Pimeloylchlorid, Glutarylchlorid, Benzophenontetrakarbonsäurechlorid, Oxydiazetylchlorid, Oxydibenzoylchlorid, Sulfurylchlorid, Phosphoroxylchlorid, Sebazinsäurechlorid, Azelainsäurechlorid, Alkyl-, Aryl- und Aralkylphosphondichloridate. Es ist selbstverständlich, daß Zahlen, welche die Menge der Funktionsgruppen an den hier beschriebenen Stoffen bezeichnen (z. B. die Zahlen x, y und b) ganze Zahlen für ein einzelnes Molekül eines Stoffes sind. Viele dieser Stoffe, vor allem polymere Materialien, sind jedoch im allgemeinen in Mischungen oder Zusammensetzungen vorhanden, welche Spezies mit veränderlichen Funktionalitätsmengen enthalten, wobei einige Spezies möglicherweise eine höhere oder niedrigere Menge als die gewünschte haben. Bei diesen Mischungen oder Zusammensetzungen wurde eine Zahl, welche die Menge der Funktionsgruppen bezeichnet, der Durchschnitt der unterschiedlichen Spezies und damit nicht unbedingt eine ganze Zahl sein. In der oben beschriebenen Reaktion werden im wesentlichen alle Hydroxylgruppen in dem hydroxylhaltigen Ausgangsmaterial umgewandelt. Durch die Bereitstellung eines Überschusses an Saurehalidgruppen gegenüber den Hydroxylgruppen wird das resultierende Reaktionsprodukt mit Saurehalidgruppen funktionalisiert.

Die oben genannte Reaktion wird vorzugsweise bei Vorhandensein eines nichteinwirkenden Lösungsmittels, z. B. Cyclohexan, Toluol, Tetrahydrofuran oder Azeton, durchgeführt, um die Entfernung des erzeugten Halogenwasserstoffs zu erleichtern. Die Reaktion kann auch ohne das Vorhandensein eines Lösungsmittels ablaufen, der Halogenwasserstoff wird dann mit Wärme, Unterdruck, durch Stickstoffspülung oder eine ähnliche Methode ausgetrieben. Wenn in der Reaktion ein Lösungsmittel eingesetzt wird, kann ein basisches Material, das als Saurespülmittel dient, um ein im Lösungsmittel unlösliches Nebenprodukt zu erzeugen, als geeignetes Mittel zur Entfernung des Halogenwasserstoffs verwendet werden. Es können die allgemein bekannten Saurespülmittel wie tertiäre Amine verwendet werden. Die oben genannte Reaktion kann im wesentlichen unter Umweltbedingungen durchgeführt werden und läuft bei höheren Temperaturen, z. B. 30 bis 150°C, noch schneller ab. Die genaue Temperatur für die Reaktion kann vom verwendeten Lösungsmittel abhängig sein. Wird ein Lösungsmittel eingesetzt, kann es nach der Reaktion durch Destillation entfernt werden.

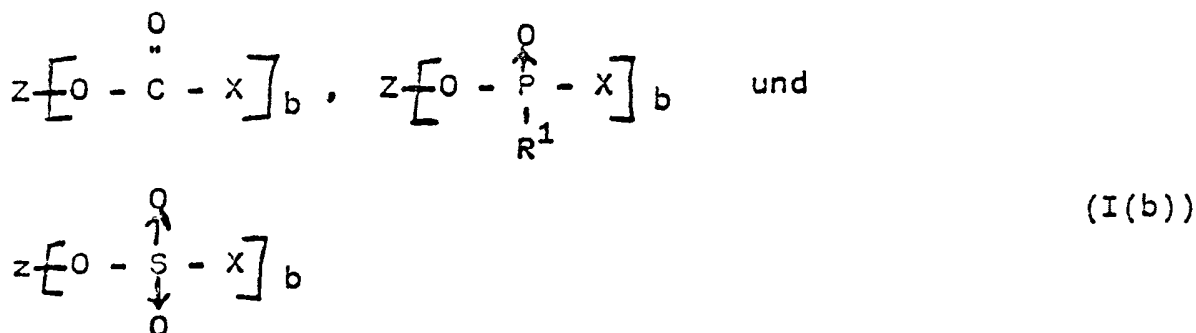
Das oben beschriebene Verfahren führt zur Reaktion zwischen einer Hydroxylgruppe des hydroxylhaltigen Materials und einer Saurehalidgruppe des Saurehalidmaterials. Die folgenden funktionalisierten Saurehalidmaterialien können also hergestellt werden:



wobei

- X ein Halogen ist,
- a eine ganze Zahl gleich 1, 2 oder 3 ist,
- b eine ganze Zahl gleich 2 oder mehr ist,
- R eine zwei- oder mehrwertige Gruppe ist, die aus Kohlenwasserstoffgruppen und Etherbindungen enthaltende Kohlenwasserstoffgruppen ausgewählt wird,
- Z ein Segment ist von (1) einem Polyester (vorzugsweise besteht der genannte Polyester nicht nur aus Poly[tetramethylen-terephthalat] oder Poly[tetramethylenisophthalat]), (2) einem Polyether, (3) einem Kohlenwasserstoff oder (4) einem Polysiloxan.

Die folgenden saurehalidfunktionalisierten Stoffe, die ein anderes Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung darstellen, können auch nach dem oben beschriebenen Verfahren hergestellt werden:



wobei

R_1 eine Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Halogen-, Alkyloxy-, Aryloxy- oder Aralkyloxygruppe ist;

X und b wie oben definiert sind und

Z ein Segment von (1) einem Polyester; (2) einem Polyether (vorzugsweise ist der genannte Polyether nicht nur Polyarylenpolyether); (3) einem Kohlenwasserstoff oder (4) einem Polysiloxan ist.

Das Z-Segment in den obenstehenden Formeln I(a) und I(b) ist ein Segment von (1) einem Polyester; (2) einem Polyether, (3) einem Kohlenwasserstoff oder (4) einem Polysiloxan unter bestimmten oben genannten Bedingungen. Das Z-Segment für das durch die Formeln I(a) und I(b) dargestellte Reaktionsprodukt kann das gleiche wie eine R' -Gruppe eines hydroxylfunktionellen Materials sein, wie es in der vorstehenden Reaktion eingesetzt wurde. Alternativ dazu kann das Z-Segment ein Segment sein, das zwei oder mehr Reste des hydroxylhaltigen Ausgangsmaterials enthält, die mit einem Rest (Resten) des Saurehalidausgangsmaterials verbunden sind.

Es ist selbstverständlich, daß im Zusammenhang mit der vorliegenden Beschreibung von Z-Segmenten oder R' -Gruppen die Bezugnahme auf polymere Segmente/Gruppen oligomere Segmente/Gruppen einschließt, wenn die spezielle Anwendung nicht eine solche Interpretation ausschließt. Es ist auch selbstverständlich, daß diese Segmente/Gruppen lineare, verzweigte oder sogar Sternstrukturen sein können.

Ein Z-Segment, das ein Segment eines Polyesters ist, konnte abgeleitet werden von der Reaktion eines Saurehalids mit Zwei- oder Mehrhalidfunktionalität mit einem hydroxylhaltigen Material, wobei die Gruppen im hydroxylhaltigen Material durch Polyesterbindungen mit dem Saurehalid verbunden sind. Beispiele für hydroxylhaltige Ausgangsstoffe, die in dieser Reaktion eingesetzt werden können, sind Athylenglykol, Propylenglykol, Polykaprolaktandiol und -polyol und Polybutadiendiol. Es können Saurehalide, wie sie oben als Beispiel genannt wurden, eingesetzt werden. Fachleute werden eine große Vielfalt von Polyestersegmenten kennen, die Z in den obenstehenden Formeln I(a) und I(b) darstellen können. Bei einem Ausführungsbeispiel, wie es durch die Formel I(a) dargestellt wird, sind Polyestersegmente ausgeschlossen, die ausschließlich aus Poly(tetramethylenterephthalat) oder Poly(tetramethylenisophthalat) bestehen.

Es ist davon auszugehen, daß ein Z-Segment, das ein Segment eines Polyesters ist, tatsächlich kleinere Segmente enthalten sollte, die in den anderen Kategorien möglicher Z-Segmente liegen, beispielsweise Kohlenwasserstoff- oder Polyethersegmente. Beispielsweise kann ein Z-Segment, das ein Segment eines Polyesters ist, von einem hydroxylhaltigen Material abgeleitet werden, das eine Polyethergruppe und ein Saurehalidmaterial enthält, wodurch zwei oder mehr Polyethergruppen über Esterverbindungen durch das Saurehalidmaterial verbunden werden. Das hydroxylhaltige Material kann von einem Diol, Triol oder Polyol abgeleitet werden. Ein spezielles Beispiel dafür wäre das Reaktionsprodukt von Poly(oxypropylen)triol und Terephthaloylchlorid, wobei ein Rest des Terephthaloylchlorids eine Bindung zwischen zwei Einheiten herstellt, die von dem Triol abgeleitet wurden. Derartige Polyester-Z-Segmente könnten spezieller als Poly(ether-ester)-Segmente beschrieben werden, die ein bevorzugter Typ des Polyestersegments im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind.

Ebenso sind andere bevorzugte Polyester-Z-Segmente die, welche das Reaktionsprodukt eines Diols oder Triols, das polymere Kohlenwasserstoffeinheiten enthält, mit einem Saurehalidmaterial, wodurch zwei oder mehr der polymeren Kohlenwasserstoffeinheiten durch das Saurehalidmaterial miteinander verbunden werden. Ein Beispiel dafür ist das Reaktionsprodukt eines Polybutadiendiols mit Terephthaloylchlorid, worin zwei oder mehr Polybutadiensegmente über Esterverbindungen durch das Terephthaloylchlorid miteinander verbunden sind.

Polyestersegmente, die Z darstellen, können sehr unterschiedlich in der Größe sein, haben aber im allgemeinen ein Molekulargewicht von wenigstens 500. Bevorzugte Molekulargewichte für diese Segmente liegen zwischen ca. 1 000 und ca. 25 000. Bevorzugte Typen von Polyestern, welche Polyether- oder polymere Kohlenwasserstoffsegmente enthalten, weisen diese Segmente im allgemeinen bei Molekulargewichten zwischen ca. 500 und ca. 4 000 auf.

Außerdem weist, wie unten behandelt wird, die Skala der Eigenschaften eines Nylonblockpolymers, das aus einem saurehalidfunktionalisierten Material, bei dem das Z-Segment ein Polyester ist, hergestellt wurde, unerwartete Ergebnisse auf, wenn der Polyester Polyethersegmente mit einem Mindestmolekulargewicht von ca. 2 000 enthält.

Ein Segment eines Polyethers ist in der vorliegenden Erfindung ein bevorzugtes Z-Segment. Es kann abgeleitet werden von einem hydroxylhaltigen Material, das ein Polyethersegment enthält. Zu diesen bevorzugten hydroxylhaltigen Materialien gehören Poly(oxyethylen)glykol, Poly(oxybutylen)glykol, Poly(oxypropylen)diol, -triol und -tetrol und Blockpolymere von Poly(oxypropylen) und Poly(oxyethylen), die mit zwei oder mehr Hydroxylgruppen funktionalisiert wurden.

Die Z-Polyethersegmente haben im allgemeinen ein Molekulargewicht von wenigstens 500, vorzugsweise von wenigstens 1 000 und speziell von wenigstens etwa 2 000. Bevorzugte Molekulargewichte liegen zwischen ca. 1 000 und ca. 25 000, bevorzugt zwischen 2 000 und 25 000. Noch starker bevorzugt werden Molekulargewichte zwischen ca. 2 000 und ca. 4 000 für Diolderivate, zwischen ca. 3 000 und ca. 12 000 für Triolderivate und zwischen ca. 4 000 und ca. 16 000 für Tetrolderivate.

Es wurde, wie unten ausgeführt wird, festgestellt, daß die Eigenschaften eines Nylonblockpolymers, das aus einem saurehalidfunktionalisierten Material hergestellt wurde, bei welchem das Z-Segment ein Polyether ist, wesentlich durch das Molekulargewicht des Segments beeinflusst werden können und daß bestimmte bevorzugte Molekulargewichte zu unerwarteten günstigen Ergebnissen führen.

Es wurde außerdem festgestellt, daß auch eine minimale Menge von Quervernetzung bei dem hergestellten Nylonblockpolymer, die dann eintritt, wenn die durchschnittliche Funktionalität einer Zusammensetzung von saurehalidfunktionellen Stoffen größer als zwei ist, zu unerwartet verbesserten Eigenschaften führt. Diese Merkmale werden unten ausführlicher behandelt und durch Beispiele veranschaulicht.

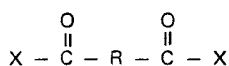
Bei einem durch die Formel I(b) dargestellten Ausführungsbeispiel sind Z-Segmente ausgeschlossen, die ausschließlich Polyarylenpolyether sind, d. h., Segmente, die im wesentlichen nur aus Einheiten mit der Formel $O-AR-O-AR$ bestehen, wobei AR ein Benzenoidrest (mono-, di- oder polynuklear) ist, der durch aromatische Kohlenwasserstoffe mit Ethersauerstoff verbunden ist.

Ein Z-Segment, das ein Segment eines Kohlenwasserstoffs ist, kann von einem hydroxylhaltigen Material, das ein Kohlenwasserstoffsegment enthält, abgeleitet werden. Die Größe der Kohlenwasserstoffgruppe kann sehr unterschiedlich sein, angefangen von Alkylengruppen mit geringem Molekulargewicht bis zu polymeren Kohlenwasserstoffen mit erheblich höherem Molekulargewicht. Wenn Z ein Kohlenwasserstoff mit niedrigem Molekulargewicht ist, können die saurehalidfunktionellen Materialien der Formeln I(a) und I(b) angewendet werden, um die Nylonblöcke miteinander zu verbinden, wie noch beschrieben wird. Die resultierende Bindung würde einen Kohlenwasserstoff mit niedrigem Molekulargewicht als zusätzlichen Block in das resultierende Nylonblockpolymer einführen. Beispiele für Kohlenwasserstoffsegmente (Z) mit niedrigem Molekulargewicht sind C_2 - bis C_7 -Alkylene.

Bevorzugte Z-Segmente in der vorliegenden Erfindung sind Segmente von polymeren Kohlenwasserstoffen. Unter einem „polymeren Kohlenwasserstoffsegment“ versteht man hier ein Kohlenwasserstoffsegment mit einem Molekulargewicht von mindestens ca. 100, das zwei oder mehr Grundeinheiten enthält. Beispiele für hydroxylhaltige Stoffe, die zur Schaffung von Z-Segmenten eingesetzt werden können, die Segmente eines polymeren Kohlenwasserstoffs sind, sind Alkylenglykole (C_3 und höher) und Polybutadiendiole, -triole, -tetrole und noch höhere Polyole. Segmente, die polymere Kohlenwasserstoffe sind, haben vorzugsweise ein Molekulargewicht von wenigstens 500, bevorzugt von ca. 1000 bis ca. 25000. Am stärksten bevorzugt werden Molekulargewichte von ca. 1000 bis ca. 4000 für Diolderivate, von ca. 3000 bis ca. 12000 für Triolderivate und von ca. 4000 bis ca. 16000 für Tetrolderivate.

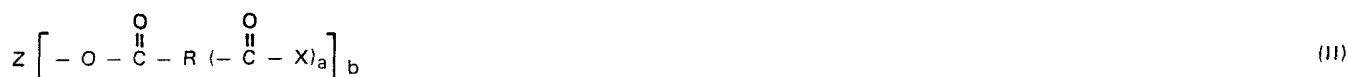
Das Z-Segment kann auch ein Segment eines Polysiloxans sein, wie es oben definiert wurde. Ein solches Z-Segment könnte von einem hydroxylhaltigen Material mit einem Polysiloxansegment abgeleitet werden. Beispiele für hydroxylhaltige Stoffe dieses Typs sind Polydimethylsiloxane, die zwei oder mehr Hydroxylfunktionsgruppen enthalten. Polysiloxansegmente wurden im allgemeinen ein Molekulargewicht von wenigstens 500, vorzugsweise wenigstens 1000, haben. Stärker bevorzugt werden derartige Segmente mit einem Molekulargewicht zwischen ca. 1000 und ca. 25000.

Es sollte beachtet werden, daß das Z-Segment in den obenstehenden Formeln eine Kombination der eben beschriebenen Polyester-, Polyether-, Kohlenwasserstoff- und Polysiloxansegmente enthalten kann. Wie bereits erwähnt wurde, enthalten bevorzugte Polyestersegmente Polyether- oder Polykohlenwasserstoffsegmente. Wie ebenfalls bereits erwähnt wurde, enthalten Polysiloxansegmente, wie sie hier definiert wurden, im typischen Fall Gruppen, die keine Siloxaneinheiten sind. Es wird erkannt, daß andere Kombinationen von Polyester-, Polyether-, Kohlenwasserstoff- und Polysiloxansegmenten möglich sind und vorgeschlagene Äquivalente für die Verwendung als Z-Segmente in der vorliegenden Erfindung sind. In den obenstehenden Formeln I(a) und I(b) ist X ein Halogen, vorzugsweise Chlor oder Brom, am vorteilhaftesten Chlor. Die ganze Zahl a in der Formel I(a) ist vorzugsweise eine 1, was der Fall wäre, wenn ein Diazidhalid mit der Struktur



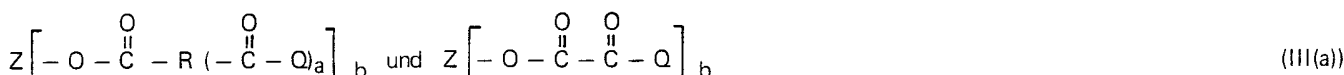
in der oben beschriebenen Reaktion eingesetzt wird. Die ganze Zahl b in den Formeln I(a) und I(b) ist wenigstens gleich 2, vorzugsweise 2 bis 20, am vorteilhaftesten 2 bis 4. R ist in der obenstehenden Formel I(a) eine zwei- oder mehrwertige Kohlenwasserstoffgruppe (Wertigkeit gleich a + 1) und wurde der R-Gruppe im Saurehalidausgangsmaterial in dem oben gezeigten Reaktionsschema entsprechen. R₁ in der Formel I(b) ist eine Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Alkyloxy-, Aryloxy- oder Aralkyloxygruppe.

Saurehalidfunktionsstoffe der vorliegenden Erfindung, die bevorzugt werden, haben die Formel



wobei X Chlor oder Brom ist, b 2 bis ca. 4 ist und R und Z wie oben definiert sind. Wie oben ausgeführt wurde, ist eine weitere bevorzugte Form der Saurehalidfunktionsstoffe die, bei der die R-Gruppen wenigstens drei aufeinanderfolgende gebundene Elementaratome zwischen je zwei an R gebundenen Carbonylgruppen aufweisen. Beispiele für solche R-Gruppen sind die von Adipolyhalid, Isophthaloylhalid und Terephthaloylhalid abgeleiteten.

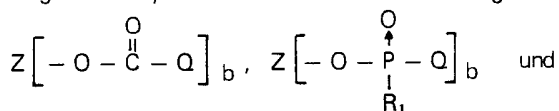
Es wurde festgestellt, daß die hier beschriebenen Saurehalidfunktionsstoffe von Nutzen bei der Herstellung von Nylonblockpolymeren sind. Es wurde festgestellt, daß die Saurehalidfunktionsstoffe der vorliegenden Erfindung mit einem Laktammonomer reagiert werden können und ein Azylaktamfunktionsmaterial ergeben, das weiter mit einem Laktammonomer reagiert werden kann, um ein Nylonblockpolymer zu bilden. Beispielsweise kann das oben in der Formel I(a) dargestellte Saurehalidfunktionsmaterial mit einem Laktammonomer reagiert werden, das zwischen ca. 4 und ca. 12 Kohlenstoffatomen enthält, um die folgenden Azylaktamfunktionsstoffe zu bilden:



wobei

Q gleich $-\text{N} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Y} \end{array}$ mit Y = C_3 - bis C_{11} -Alkylen ist und a, b, R und Z wie oben in der Formel I(a) definiert sind.

Ebenso können die oben in der Formel I(b) dargestellten Saurehalidfunktionsstoffe mit Laktammonomer reagiert werden, um die folgenden Azylaktamfunktionsstoffe zu erzeugen:



wobei

Q gleich $-\text{N} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Y} \end{array}$ mit Y = C_3 - bis C_{11} -Alkylen ist und b, R₁ und Z wie oben für die Formel I(b) definiert sind, wobei R₁ möglicherweise auch Q ist.

Die Reaktion von Säurehalidfunktionsstoffen mit Laktammonomer zur Herstellung von Azyllaktamfunktionsstoffen der Formeln III (a) und III (b) würde im typischen Fall bei Vorhandensein eines Lösungsmittels, z. B. Zyklohexan, Toluol, Azeton oder überschüssigem Laktammonomer, und eines Säurespülmittels durchgeführt, um die Entfernung des in der Reaktion erzeugten Halogenwasserstoffs zu erleichtern. Die Reaktion kann auch ohne ein Lösungsmittel ausgeführt werden. Die vorstehenden Ausführungen über die Verwendung von Lösungsmittel und die Reaktionsbedingungen im Zusammenhang mit der Reaktion von hydroxylhaltigem Material mit Säurehalidfunktionsmaterial gelten hier gleichermaßen. Bei einer anderen Methode können die Azyllaktamfunktionsstoffe unter gleichen Bedingungen aus einem Reaktionsgemisch, das ein hydroxylhaltiges Material, ein Säurehalidfunktionsmaterial und ein Laktammonomer enthält, ohne Isolierung des Säurehalidzwischenfunktionsmaterials (Formeln I (a) oder I (b)), das gebildet wird, hergestellt werden. Es wird eine quantitative Reaktion bevorzugt, um im wesentlichen alle Halogene im Säurehalid der Formeln I (a) oder I (b) durch Laktamgruppen zu verdrängen.

Das Azyllaktamfunktionspolymer der oben genannten Formeln III (a) und (b) kann dann mit zusätzlichem Laktammonomer reagiert werden, um ein Nylonblockpolymer herzustellen. In das Reaktionsgemisch kann zusätzliches hydroxylhaltiges Material einbezogen werden, aber die Azyllaktamgruppen sollten im Überschuß zu den Hydroxylgruppen im Gemisch vorhanden sein. Das hydroxylhaltige Material wird in das Nylonblockpolymer einbezogen. Die Stoffe sollten eng miteinander vermischt werden. Im allgemeinen wird ein Antioxydationsmittel in die Reaktionsmischung einbezogen. Diese Reaktion wird im allgemeinen in Anwesenheit eines geeigneten basischen Katalysators für die anionische Polymerisation von Laktam, vorzugsweise Kaprolaktammagnesiumchlorid oder -bromid, durchgeführt. Es kann bereits eine kleine Katalysatormenge wirksam sein, z. B. eine Fraktion eines Molprozent des zu polymerisierenden Laktammonomers, aber es können auch höhere Mengen, z. B. zwischen 1 und 20 Mol-% oder mehr, auf der Grundlage des Laktammonomers, eingesetzt werden. Die Laktammonomere enthalten im allgemeinen 4 bis etwa 12 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 6 bis ca. 12 Atome. Besonders bevorzugt wird Kaprolaktam (wobei hier ϵ -Kaprolaktam zu verstehen ist). Entsprechende Reste dieser bevorzugten Laktammonomere werden für Q in den Formeln III (a) und (b) bevorzugt. In relativ kurzer Reaktionszeit, z. B. weniger als 10 Minuten oder sogar weniger als 30 Sekunden, und unter mäßigen Bedingungen, z. B. zwischen ca. 70 und ca. 250°C, vorzugsweise zwischen ca. 120 und ca. 170°C, erfolgt die Bildung eines Nylonblockpolymers. Das Laktam kann an den Azyllaktamstellen polymerisieren und auch an den Ester- und Amidstellen eingefügt werden. Auf diese Weise können Nylonblockpolymere hergestellt werden, wie sie in den oben genannten Patenten von Hedrick und Gabbert beschrieben wurden. Die kurze Reaktionszeit zur Bildung der Nylonblockpolymere macht die hier beschriebenen Stoffe besonders geeignet für Anwendungen beim Reaktionsspritzgießverfahren, wobei auch andere verwandte Anwendungen wie das Beschichten von Substraten in der Form, das Rotationsformen, das Harzpreßspritzen und das Pultrationsformen in Betracht gezogen werden können. Die relativen Mengen an Laktammonomer und Azyllaktamfunktionspolymer, die bei der Herstellung des Nylonblockpolymers nach dem oben beschriebenen Verfahren eingesetzt werden, können, in Abhängigkeit von dem gewünschten Nylonblockpolymer, sehr unterschiedlich sein. Das Laktammonomer und das Azyllaktamfunktionspolymer können in Proportionen, die von 99 Gewichtsteilen der einen Komponente zu 1 Gewichtsteil der anderen Komponente reichen, vorhanden sein. Bevorzugte Mengen liegen zwischen ca. 60 bis ca. 90 Gew.-% Laktammonomer und zwischen ca. 10 bis ca. 40 Gew.-% Azyllaktamfunktionspolymer. Es können jedoch zwischen ca. 40 und ca. 70 Gew.-% Azyllaktamfunktionspolymer eingesetzt werden, um elastomere Blockpolymere herzustellen. Unter typischen Reaktionsbedingungen ist die Polymerisation im wesentlichen quantitativ, d. h., im wesentlichen alles Laktam und Azyllaktamfunktionspolymer werden in das Nylonblockpolymer einbezogen.

Bei der Herstellung der Nylonblockpolymere kann es wünschenswert sein, die Polymerisationsreaktion bei Vorhandensein eines oder mehrerer anderer Stoffe durchzuführen, die üblicherweise in Nylonblockpolymere einbezogen werden. Zu diesen Stoffen gehören Füllstoffe, Plastifikatoren, Flammenverzögerungsmittel, Stabilisatoren, Faserverstärkungsmittel wie Asbest- und Glasfasern, Farbstoffe und Pigmentstoffe. Diese Stoffe können in die Stoffe nach den hier genannten Formeln I (a), (b) oder III (a), (b) oder anderweitig einbezogen werden.

Ausführungsbeispiele

Die folgenden Beispiele werden die vorliegende Erfindung ausführlicher veranschaulichen. Diese Beispiele dienen nur der Veranschaulichung und grenzen in keiner Weise den Rahmen der Erfindung ein, welcher verschiedene andere Modifikationen einschließt. Wenn nichts anderes angegeben wird, sind alle Teile, Prozentsätze und Verhältnisse Gewichtsanteile.

Beispiel 1

A. Herstellung des Säurehalidfunktionsmaterials

Eine Lösung von 48,2 g (0,049 Äquivalente) Pluracol (GP-3030 (Polyoxypropylentriol, Molekulargewicht ca. 3000) in 40 cm³ Toluol wurde bis zur Rückflußtemperatur erwärmt, um im wesentlichen das gesamte Wasser als Azeotrop zu entfernen. Das Gemisch wurde auf Zimmertemperatur abgekühlt, und es wurden 9,45 g (0,103 Äquivalente) Rohadipoylchlorid zugesetzt. Die Lösung wurde unter Rückfluß erhitzt. Während des Rückflusses entwickelte sich schnell Chlorwasserstoff. Das Gemisch wurde eine Stunde lang unter Rückfluß erhitzt. Diese Reaktion führte dazu, daß die Hydroxylstellen des Polyoxypropylentriols durch das Adipoylchlorid funktionalisiert wurden, um das Trifunktionsderivat (Säurechlorid) zu bilden.

B. Herstellung des Azyllaktamfunktionsmaterials

Dem oben unter A hergestellten Reaktionsgemisch wurden 169 ml trockenes geschmolzenes Kaprolaktam zugesetzt. Das Gemisch wurde unter Rückfluß erhitzt. Die Temperatur des Rückflußgefäßes stieg auf 185°C. Die Chlorwasserstoffentwicklung dauerte mit mäßiger Geschwindigkeit an. Der Verlauf der Reaktion wurde durch periodische Bestimmung der Restazidität überwacht. Nach eineinhalb Stunden Rückfluß bei 185°C betrug die Restazidität 0,077 Milliäquivalente/g (meq/g). Die Lösung wurde abgekühlt und über Nacht zum Absetzen stehengelassen. Es wurden weitere 45 ml Toluol zugesetzt und die Lösung erneut unter Rückfluß erhitzt — in diesem Fall bei einer Gefäßtemperatur von 140°C. Nach weiteren zwei Stunden Rückflußbehandlung (Rückflußgesamtzeit = dreieinhalb Stunden) betrug die Azidität 0,042 Milliäquivalent/g bei der Titration mit 0,1 Normalnatriumhydroxid bis zum Phenolphthaleinendpunkt. Die zusätzliche Rückflußbehandlung über dreieinhalb Stunden veränderte diese Azidität nicht.

Diese Reaktion führte dazu, daß die Chloratome in dem unter A erzeugten Produkt durch Kaprolaktamgruppen verdrängt wurden, um das Tri(azyllaktam)funktionsderivat zu bilden.

C Herstellung des Nylonblockpolymers

Dem oben unter B hergestellten Reaktionsprodukt wurden weitere 11,8 g Pluracol GP-3030 zugesetzt. Toluol wurde unter Unterdruck abdestilliert, anschließend wurden 25 cm³ Kaprolaktam durch Destillation entfernt. Die resultierende Lösung wurde auf 75 °C abgekühlt, und es wurden 84 ml Brommagnesiumkaprolaktam zu 0,4 Mol (in Kaprolaktam) unter Unterdruck eingespritzt. Das Gemisch wurde 20 s lang kräftig gerührt, der Unterdruck an Stickstoff freigegeben und das Gemisch in eine mit Teflon ausgekleidete Form mit einer Temperatur von 130 °C gegossen. Das Material band in zwei Minuten zu einem festen Polymer ab. Nach weiteren zwei Minuten wurde das Polymer der Form entnommen und zur physikalischen Erprobung in Probestücke geschnitten. Das entstandene Polymer war ein Nylonblockpolymer, das ca. 20 % Poly(oxypropylen) enthielt und folgende Eigenschaften aufwies (die nach den Verfahren bestimmt wurden, die unten für die Beispiele 29 bis 51 beschrieben werden):

Zugfestigkeit	41 MPa
Zugdehnung	30 %
Zerreißfestigkeit	224×10^3 N/m
Biegemodul	1082,5 MPa
Kerbschlagzähigkeit nach Izod	352 J/m

Die folgenden Polyole und Saurehalide wurden bei der Herstellung von zusätzlichen Saurehalidfunktionspolymeren, Azyllaktamfunktionspolymeren und Nylonblockpolymeren eingesetzt.

Tabelle A

Polyole

Bezeichnung	Beschreibung
Niax 11-34 (NIAx)	— mit Äthylenoxid blockierendes Poly(oxypropylen)triol, (Molekulargewicht ca. 4800)
Pluracol 0-380 (P380)	— Poly(oxypropylen)triol (Molekulargewicht ca. 6760)
Pluracol GP 3030 (GP)	— Poly(oxypropylen)triol (Molekulargewicht ca. 3000)
Pluracol P494 (P494)	— Poly(oxypropylen)tetrol (Molekulargewicht ca. 4750)
Carbowax 4000 (CARB)	— Poly(oxyäthylen)diol (Molekulargewicht ca. 3700)
R 45 M (R45)	— Poly(butadien)diol (Molekulargewicht ca. 2800)
Polyol Mix (MIX)	— Molgemisch 50/50 von Niax 11-34 und GP 3030
Q4-3667 (Q4)	— Silikonpolykarbinol
Tetrol 9000 (TET 9)	— mit Äthylenoxid blockiertes Poly(oxypropylen)tetrol (Molekulargewicht ca. 9000)
Triol 8000 (TRI 8)	— mit Äthylenoxid blockiertes Poly(oxypropylen)triol (Molekulargewicht ca. 8000)

Tabelle B

Saurehalide	Bezeichnung
Terephthaloylchlorid	TERE
Adipoylchlorid	ADIP
Isophthaloylchlorid	ISOP
ISOP/TERE-Gemisch (50/50 Gew.-%)	ISO/TER
Oxydibenzoylchlorid	OBC
Phenylphosphonylchlorid	PPC
Sulfurylchlorid	SC
Phosphorylchlorid	POC
Oxalylchlorid	OXA

Beispiel 2

Herstellung des Saurehalidfunktionsmaterials

Eine Lösung von 96,0 g (0,02 Mol) Niax 11-34 in 237 ml Zylohexan wurde durch Entfernung von 27 ml des Wasserazeotrops während einer halbstündigen Erwärmung unter Rückflußtemperatur getrocknet. Die Lösung wurde auf 21 °C abgekühlt, und es wurden 12,18 g (0,06 Mol) von Terephthaloylchlorid (TERE) unter Rühren zugesetzt. Über einen Zeitraum von 5 Minuten wurde eine Lösung von 6,08 g (0,06 Mol) Triäthylamin in 20 ml Zylohexan zugesetzt. Die Temperatur stieg von 21 °C auf 26 °C, und es bildete sich ein weißer Niederschlag. Die Lösung wurde bis auf Rückflußtemperatur erhitzt und sofort auf 10 °C abgekühlt und durch „Celite“ gefiltert. Nach der Entfernung des Lösungsmittels unter Unterdruck bei 80 °C bleiben 102,48 g eines gelben Sirups. Das Infrarotspektrum zeigte Ester- und Saurechloridkarbonylabsorption bei 1745 cm⁻¹ bzw. 1800 cm⁻¹ und keine Hydroxylabsorption, wodurch die Bildung des gewünschten Saurehalidfunktionspolymers bewiesen wurde.

Beispiel 3

A Herstellung des Saurehalidfunktionsmaterials

Eine Lösung, 48,0 g (0,01 Mol) Niax 11-34 in 77 ml Zylohexan enthielt, wurde durch Entfernung von 27 ml des Wasserazeotrops während einer halbstündigen Erwärmung unter Rückflußtemperatur getrocknet. Die Polyollösung wurde auf 50 °C abgekühlt, und es wurden 6,09 g (0,03 Mol) feste Terephthaloylchlorid (TERE) unter Rühren zugesetzt. Über einen Zeitraum von 10 Minuten wurde eine Lösung von 3,04 g (0,03 Mol) trockenes Triäthylamin in 20 ml Zylohexan zugesetzt. Die Temperatur stieg von 47,5 °C. Der entstandene cremige Brei wurde gerührt und unter Rückfluß eine halbe Stunde erhitzt, um die Bildung des Saurehalidfunktionspolymers abzuschließen.

B Herstellung des Azyllaktamfunktionsmaterials

Das Reaktionsgemisch von A, oben, wurde auf 42 °C abgekühlt, und es wurden 4,0 g (0,035 Mol) festes Kaprolaktam unter Rühren zugesetzt. Eine Lösung von 3,54 g (0,035 Mol) Triäthylamin in 20 ml Zylohexan wurde über eine Zeitspanne von sieben Minuten zugesetzt. Die Temperatur stieg von 42 °C auf 53 °C. Es wurden weitere 60 ml Zylohexan zugesetzt, und das Gemisch wurde unter Rückfluß und Rühren eine halbe Stunde lang erhitzt. Nach Abkühlung auf 11 °C und Filtern durch „Celite“ blieb ein klares, farbloses Filtrat zurück. Die Entfernung des Lösungsmittels bei 80 °C unter Unterdruck für die Dauer von drei Stunden ergab 52,26 g eines klaren gelben Sirups. Die Äzidität des resultierenden Azyllaktamfunktionspolymermaterials betrug 0,028 Milläquivalent/g.

Beispiel 4

Herstellung von Azyllaktamfunktionsmaterial

Eine Lösung von 96,0 g (0,02 Mol) von Niox 11-34 und 7,0 g (0,072 Mol) Kaprolaktam in 227 ml Zyklohexan wurde durch Erwärmen unter Rückflußtemperatur für die Dauer einer Stunde getrocknet, wobei 27 ml des Wasserazeotrops entfernt wurden. Die Lösung wurde auf 15°C abgekühlt, und es wurden 12,18 g (0,06 Mol) Terephthaloylchlorid (TERE) unter Rühren zugesetzt. Über eine Zeitspanne von fünf Minuten wurde eine Lösung von 12,66 g (0,125 Mol) Triethylamin in 40 ml Zyklohexan zugesetzt. Die Temperatur stieg von 15°C auf 30°C, und es bildete sich ein weißer Niederschlag. Das Gemisch wurde auf Rückfluß erhitzt und eine Stunde dabei gehalten, dann wurden 1,5 g Methanol zugesetzt und das Erhitzen unter Rückfluß eine weitere Stunde fortgesetzt. Das Gemisch wurde auf 10°C gekühlt und durch „Celite“ gefiltert. Die Entfernung des Lösungsmittels unter Unterdruck bei 80°C für die Dauer von drei Stunden ergab 93,93 g eines bernsteinfarbenen Sirups. Die Azidität des resultierenden Azyllaktamfunktionspolymermaterials betrug 0,032 Milliaquivalent/g.

Beispiele 5 bis 28

Die zusätzlichen Beispiele 5 bis 28 wurden im wesentlichen nach dem vorangegangenen Beispiel 3 (A und B) oder Beispiel 4 ausgeführt, nur wurden andere Stoffe und Mengen davon eingesetzt. Typ und Menge der Stoffe und Herstellungsmethode (Beispiel 3 oder Beispiel 4) für jedes der Beispiele 5 bis 28 werden in der Tabelle C gezeigt. In einigen der Beispiele, die in Übereinstimmung mit dem Beispiel 3 ausgeführt wurden, wurde der Rückfluß im Schritt B über 30 Minuten hinaus, in einigen Fällen bis auf 3 Stunden ausgedehnt. Außerdem wurde bei einigen der Beispiele, die in Übereinstimmung mit dem Beispiel 3 ausgeführt wurden, eine kleine Menge an Methanol oder anhydriertem Natriumkarbonat nach 30 bis 60 Minuten Erwärmung unter Rückflußtemperatur im Schritt B zugesetzt, um die Azidität des Endproduktes zu regulieren. Bei einigen der Beispiele, die in Übereinstimmung mit dem Beispiel 4 durchgeführt wurden, wurde eine äquivalente Menge an Natriumkarbonat anstelle des während des Rückflußschritts zugesetzten Methanols verwendet. Die Azidität des resultierenden Azyllaktamfunktionsstoffes lag zwischen ca. 0,028 und 0,3 Milliaquivalent/g bei jedem dieser Beispiele.

Tabelle C

Beispiel	Polyol	(Mol)	Saurehalid	(Mol)	Kaprolaktam (Mol)	TEA (Mol)	Methode
5	NIAX	(0,01)	TERE	(0,03)	0,031	0,06	Ex 3
6	GP	(0,01)	TERE	(0,03)	0,035	0,065	Ex 3
7	NIAX	(0,02)	TERE	(0,06)	0,062	0,125	Ex 3
8	GP	(0,01)	TERE	(0,03)	0,035	0,065	Ex 3
9	NIAX	(0,01)	ADIP	(0,03)	0,035	0,065	Ex 3
10	NIAX	(0,03)	ISOP	(0,06)	0,062	0,125	Ex 3
11	P494	(0,02)	ADIP	(0,08)	0,082	0,162	Ex 3
12	P494	(0,015)	TERE	(0,06)	0,061	0,121	Ex 3
13	NIAX	(0,02)	ISO/TER	(0,06)	0,065	0,125	Ex 3
14	MIX	(0,02)	TERE	(0,06)	0,065	0,125	Ex 3
15	CARB	(0,02)	TERE	(0,04)	0,045	0,085	Ex 3
16	NIAX	(0,60)	TERE	(1,80)	1,95	3,75	Ex 3
17	R 45	(0,042)	TERE	(0,088)	0,095	0,183	Ex 3
18	TRI 8	(0,02)	TERE	(0,06)	0,062	0,125	Ex 4
19	P380	(0,02)	TERE	(0,06)	0,062	0,125	Ex 4
20	TET 9	(0,02)	TERE	(0,08)	0,082	0,162	Ex 4
21	NIAX	(0,02)	TRIM	(0,06)	0,13	0,18	Ex 3
22	NIAX	(0,02)	OXA	(0,06)	0,062	0,125	Ex 4
23	Q 4	(0,06)	TERE	(0,06)	0,062	0,125	Ex 4
24	NIAX	(0,03)	TERE	(0,075)	0,062	0,155	Ex 3
25	NIAX	(0,03)	PPC	(0,09)	0,091	0,185	Ex 3
26	NIAX	(0,03)	POC	(0,09)	0,182	0,272	Ex 3
27	NIAX	(0,03)	SC	(0,09)	0,091	0,185	Ex 3
28	NIAX	(0,03)	OBC	(0,09)	0,091	0,185	Ex 3

Beispiele 29 bis 51

Herstellung von Nylonblockpolymeren

Nylonblockpolymere wurden aus Azyllaktamfunktionspolymeren hergestellt, die in den Beispielen 5 bis 28 erzeugt wurden, entweder durch eine Handgießpolymerisationsmethode (HC) oder durch eine Reaktionsspritzgießpolymerisationsmethode (RIM). Diese Methoden werden nachstehend beschrieben.

A Handgießen von Nylonblockpolymeren (Beispiele 29 bis 47)

In einen 500-ml-Kolben, der mit Ruhrwerk, Thermoelement und Stickstoffeinlaß ausgestattet war, wurden Kaprolaktam und ein Vorpolymer eingefüllt, das ein Azyllaktamfunktionspolymer war, welches nach einem der vorstehenden Beispiele 5 bis 28 hergestellt wurde. Das spezielle Vorpolymer und die Menge der bei jedem der Beispiele 29 bis 47 eingesetzten Stoffe werden in der Tabelle D gezeigt. In jedem Fall wurden der Füllung 1,5 g Flectol®H (ein Antioxydationsmittel, das von der Monsanto Company gehandelt wird und das ein polymerisiertes 1,2-Dihydro-2,2,4-trimethylchinolin ist) zugesetzt. Das Gemisch wurde unter Unterdruck erhitzt, um 25 ml Kaprolaktam zu destillieren, und dann auf 75°C abgekühlt.

Gesondert wurde eine Katalysatorlösung hergestellt, bei der es sich um eine Lösung von Brommagnesiumkaprolaktam in Laktam handelte. Die Katalysatorlösung wurde generell durch den Zusatz einer Lösung von 3 Mol Ethylmagnesiumbromid in Diethylether zu trockenem Kaprolaktam hergestellt, woran sich ein grundlegendes Entgasen unter Unterdruck anschloß. Es wurden Katalysatorlösungen von unterschiedlicher Molarität hergestellt. Beispielsweise wurde eine 0,5 molare Brommagnesiumkaprolaktamkatalysatorlösung durch den Zusatz von 17 ml 3 molaren Ethylmagnesiumbromids in Diethylether zu 100 g trockenem Kaprolaktam unter Entgasung, wie oben ausgeführt, hergestellt. Die Molarität der in den einzelnen Beispielen eingesetzten Katalysatorlösung wird in der Tabelle D angegeben.

In die oben hergestellte vorpolymere Lösung wurde eine bestimmte Menge der Katalysatorlösung unter Unterdruck eingespritzt. Die spezifische Menge der eingesetzten Katalysatorlösung für die Beispiele 29 bis 47 wird in der Tabelle D gezeigt. Nach kräftigem Rühren für die Dauer von 50 s wurde der Unterdruck an Stickstoff freigegeben, und das katalysierte Gemisch wurde in eine mit Teflon ausgekleidete Form gegossen, die auf 130°C erhitzt worden war. Nach 5 bis 15 Minuten in der Form wurde das entstandene feste Nylonblockpolymer entfernt. Die Polymerisation des Vorpolymers und des Kaprolaktams verlief im wesentlichen quantitativ und führte zur Bildung des Nylonblockpolymers. Zur Prüfung wurden Probestücke geschnitten.

Tabelle D — HC-Beispiele

Beispiel	Vorpolymer Beispiel	Mengen — Gramm Vorpolymer	Kaprolaktam	Katalysator Molarität	Menge, ml
29	5	46,2	148	0,5	35
30	6	33,7	173	0,5	30
31	7	74	101	0,5	30
32	8	30,4	114	0,5	26
33	9	53,1	176	0,5	36
34	10	44,4	138	0,5	38
35*	10	44,4	138	0,5	38
36	11	76,8	229	0,5	40
37	12	59,05	148	0,5	56
38	13	94,65	260	0,5	83
39	14	75,7	300	0,5	45
40	15	55,8	173	0,5	32
41	16	60	196	0,5	30
42	21	62	178	0,5	35
43	22	55	165	0,5	55
44	23	61	134	0,5	80
45	24	55,8	169	0,6	50
46	25	57	148	0,6	70
47	26	59	149	0,6	67

* Beispiel 35 enthält auch 71 g P117B, auf 1/16 Zoll gemahlene Glasfaser, was ein zu 25 Gew.-% mit Glasfaser verstärktes Nylonblockpolymer ergab.

B. Reaktionsspritzgießen von Nylonblockpolymeren (Beispiele 48 bis 51)

In einen mit Ruhrwerk, Thermoelement und Stickstoffeinlaß ausgestatteten 500-ml-Kolben wurden Kaprolaktam und ein Vorpolymer eingefüllt, das ein Azylaktamfunktionspolymer war, welches nach den vorstehenden Beispielen 5 bis 29 hergestellt wurde. Das spezielle Vorpolymer und die Menge der bei der Herstellung der Vorpolymerlösungen in jedem der Beispiele 48 bis 51 eingesetzten Stoffe wird in der Tabelle 4 gezeigt. Jeder Füllung wurden 1,5 g Flectol®H zugesetzt. Das Gemisch wurde durch Erhitzen unter Unterdruck zur Destillation von 25 ml Kaprolaktam getrocknet und dann auf 75°C abgeköhlt.

Gesondert wurde eine Katalysatorlösung hergestellt, die aus Brommagnesiumkaprolaktam in Kaprolaktam bestand, wozu eine Lösung von 3 molarem Ethylmagnesiumbromid in Diethylether zu trockenem Kaprolaktam gegeben wurde, woran sich eine gründliche Entgasung unter Unterdruck anschloß. Beispielsweise wurde eine 0,26 molare Brommagnesiumkaprolaktamkatalysatorlösung durch Zusatz von 17 ml 3 molarem Ethylmagnesiumbromid in Diethylether zu 200 g trockenem Kaprolaktam hergestellt. Bei den einzelnen Beispielen wurden Katalysatorlösungen mit unterschiedlicher Molarität hergestellt, wie in der Tabelle E gezeigt wird.

Es wurde ein Reaktionsspritzgießverfahren durchgeführt, wozu die oben genannten Lösungen in eine geschlossene Form gepumpt wurden, die auf 130°C erhitzt war. Gleiche Volumenmengen der Vorpolymerlösung und der Katalysatorlösung wurden durch Zahnradspritzpumpen miteinander kombiniert, ausgenommen das Beispiel 48, in welchem Vorpolymerlösung und Katalysatorlösung auf dieselbe Weise in einem Volumenverhältnis von 3,4 : 1 miteinander kombiniert wurden (Vorpolymerlösung : Katalysatorlösung). Das Mischen des kombinierten Stromes vor dem Einspritzen in die Form erfolgte über einen statischen Kenics-Mischer von 6 Zoll (152,4 mm) mal ein Viertel Zoll (6,35 mm). Die Form wurde mit dem Gemisch gefüllt, und das entstandene feste Nylonblockpolymer wurde ca. 2 Minuten nach Beginn des Einspritzens aus der Form entfernt. Die Polymerisation des Vorpolymers und des Kaprolaktams erfolgte im wesentlichen quantitativ und führte zur Bildung des Nylonblockpolymers. Zum Prüfen wurden Probestücke geschnitten.

Tabelle E — RIM-Beispiele

Beispiel	Vorpolmer Beispiel	Mengen Füllung- vorpolymer (g)	Vorpolymerlösung Kaprolaktam (g)*	Katalysa- tormolarität
48	17	60	209	0,5
49	18	65	110	0,26
50	19	66	109	0,26
51	20	66	109	0,3

* Eingefüllte Menge: 25 ml wurden während des Trocknungsschritts entfernt.

Die Nylonblockpolymere, die entweder durch Handgießen oder Reaktionsspritzgießen in den Beispielen 29 bis 51 hergestellt wurden, wurden im wesentlichen nach den folgenden Verfahren auf verschiedene Eigenschaften überprüft:

Zugfestigkeit ASTM D1708/Einheiten sind Pfund je Zoll² (psi) oder Megapascal (MPa)/

Zerreißeigenschaft ASTM D1004/Einheiten sind Pound-force je Linearzoll (pli) oder Newton je Meter (N/m)/

Biegemodul ASTM D790/Einheiten sind Pfund je Zoll² (psi) oder Megapascal (MPa)/

Kerbeschlagzähigkeit nach Izod ASTM D256/Einheiten sind Foot-pounds je Zoll Kerbe (ft.lbs./in.) oder Joule je Meter (J/m).

Prüfergebnisse für die Beispiele 29 bis 51 werden in der Tabelle F gegeben. Die Zugdehnung (bis zum Bruch), die nach ASTM D1708 bestimmt wurde, lag bei diesen Nylonblockpolymeren im allgemeinen bei über 50 % und in einigen Fällen sogar bei mehr als 200 %.

Tabelle F
Eigenschaften von Nylonblockpolymeren

Polymer Beispiel	Zugefestig- keit psi	(MPa)	Zerreißfestig- keit pli	(N/m × 10 ⁻³)	Biegemodul psi × 10 ⁻³	(MPa)	Kerbschlag- zähigkeit nach Izod ft lbs /in — (J/m)
29	6 060	(41,7)	1 660	(291)	200	(1 379)	11,8 (630)
30	5 930	(40,8)	1 410	(247)	222	(1 531)	12,0 (641)
31	6 190	(42,6)			219	(1 510)	11,3 (603)
32	6 570	(45,3)			167	(1 151)	9,4 (502)
33	6 030	(41,5)			218	(1 503)	8,9 (475)
34	6 060	(41,7)			185	(1 276)	19,9 (1 062)
35*	8 060	(55,5)			334	(2 303)	3,3 (176)
36	6 740	(46,4)	1 570	(275)	223	(1 538)	3,6 (192)
37	6 300	(43,4)	1 550	(271)	250	(1 724)	10,5 (560)
38	6 020	(41,5)	1 580	(277)	215	(1 482)	11,4 (609)
39	6 790	(46,8)			240	(1 655)	5,1 (272)
40	5 780	(39,8)			183	(1 262)	2,5 (133)
41	6 810	(46,9)	1 240	(217)	213	(1 469)	12,0 (641)
42	6 100	(42,0)	1 350	(236)	189	(1 303)	8,0 (427)
43	5 270	(36,3)	800	(140)	58	(400)	22,0 (1 174)
44	6 260	(43,1)	1 200	(210)	228	(1 572)	3,0 (160)
45	6 520	(44,9)	1 290	(226)	178	(1 227)	12,1 (646)
46	5 990	(41,3)	1 430	(250)	211	(1 455)	1,8 (96)
47	6 100	(42,0)	1 360	(238)	223	(1 538)	1,8 (96)
48	6 680	(46,0)	1 330	(233)	210	(1 448)	7,8 (416)
49	6 530	(45,0)	1 140	(200)	129	(889)	18,3 (977)
50	6 950	(47,9)	1 290	(226)	173	(1 193)	19,9 (1 062)
51	6 740	(46,4)	1 160	(203)	160	(1 103)	17,6

* Polymer wurde mit 25 Gew.-% P117B, 1/16 Zoll gemahlene Glasfaser (Owens-Corning) verstärkt

Beispiele 52 bis 117

Beispiele 52 bis 117 veranschaulichen die unerwarteten Ergebnisse, welche die Nylonblockkopolymere aufweisen, die aus Saurehalidfunktions- oder Azyllaktamfunktionsmaterial hergestellt werden, das entweder Polyethersegmente mit einem Molekularmindestgewicht von ca. 2000 oder Polyestersegmente enthält, die Polyethersegmente mit einem Molekularmindestgewicht von ca. 2000 haben.

A. Herstellung von Azyllaktamfunktionsstoffen

Es wurden Saurehalidfunktionsstoffe aus den Polyethern hergestellt, die in der Tabelle G unten aufgeführt werden. Die Herstellung dieser Saurehalidfunktionsstoffe schloß die Herstellung von Lösungen des gewünschten Polyethers und Terephthaloylchlorids in Tetrahydrofuran ein. Jeder Lösung wurden eine ausreichende Menge eines Saurespulmittels, Triethylamin, zugesetzt, um aus den Lösungen weißes Aminhydrochlorid auszufallen. Die Molmengen des jeweiligen Polyethers (PE) und Terephthaloylchlorids (TERE), die für die einzelnen Lösungen verwendet wurden, werden in der Tabelle H gezeigt. Für jeden einzelnen Polyether wurden verschiedene Saurehalidfunktionsstoffe hergestellt. In jedem einzelnen Fall wurden Saurehalidfunktionsstoffe, die Polyethersegmente enthielten, und Saurehalidfunktionsstoffe, die Polyestersegmente (welche das Polyethersegment einschlossen) enthielten, hergestellt. Diese Polyestersegmente wurden durch Bindung von Polyethersegmenten mit Terephthaloylchloridresten hergestellt.

Saurehalidfunktionsstoffe, die Polyethersegmente enthielten, wurden aus Molverhältnissen von 2:1 bei Diolderivaten und von 3:1 bei Triolderivaten hergestellt, während die Polyestersegmente enthaltenden Stoffe aus Molverhältnissen von 4:3 bei Diolderivaten und von 5:2 bei Triolderivaten hergestellt wurden. Diese Molverhältnisse von Saurehalid zu Polyether werden in den folgenden Tabellen unter der Spalte AH/PE aufgeführt.

Chargen von Azyllaktamfunktionsstoffen wurden dadurch gebildet, daß jeder Lösung von Saurehalidfunktionsmaterial eine Lösung von Kaprolaktam und Triethylamin (einem Saurespulmittel) in Tetrahydrofuran zugesetzt wurde. Die für jede Charge verwendete Molmenge an Kaprolaktam wird unten in der Tabelle H gegeben.

Der Zusatz der Kaprolaktamlösung zur Lösung des Saurehalidfunktionsmaterials erfolgte über eine Zeitspanne von ca. 7 min. Jede Lösung wurde unter Rückfluß auf 76°C erhitzt und ca. 1 Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Man ließ die Lösungen dann abkühlen, und es wurden jeder ca. 100 ml Tetrahydrofuran zugesetzt. Jede Charge wurde dann gefiltert und mit weiterem Tetrahydrofuran gewaschen (etwa 2 Waschungen zu 75 ml). Das verbleibende Tetrahydrofuran wurde dann unter Unterdruck bei ca. 80°C über eine Zeitspanne von ca. 3 Stunden entfernt.

Das Infrarotspektrum von Charge 1 wies keine Hydroxylabsorption, aber eine starke Esterkarbonylabsorption und eine schwächere Amidkarbonylabsorption auf. Das bestätigte die Herstellung des Azyllaktamfunktionsmaterials.

Tabelle G
Polyether

Bezeichnung	Beschreibung
Pluralcol P1010 (P1010)	— Poly(oxypropylen)diol (Molekulargewicht ca 1 000)
Voranol 2010 (2010)	— Poly(oxypropylen)diol (Molekulargewicht ca 2 000)
PPG 3025 (PPG3025)	— Poly(oxypropylen)diol (Molekulargewicht ca 3 000)
PPG 4025 (PPG4025)	— Poly(oxypropylen)diol (Molekulargewicht ca 4 000)
Thanol SF 3950 (SF3950)	— mit Ethylenoxid blockiertes Poly(oxypropylen)diol (Molekulargewicht ca 3 500 mit einer Funktionalität der Zusammensetzung von ca 2,1)
Voranol CP2070 (CP2070)	— Poly(oxypropylen)triol (Molekulargewicht ca 725)
Voranol CP1500 (CP1500)	— Poly(oxypropylen)triol (Molekulargewicht ca 1 600)
Pluracol GP3030 (GP)	— Poly(oxypropylen)triol (Molekulargewicht ca 3 000)
Niax 11-34 (NIAx)	— mit Ethylenoxid blockiertes Poly(oxypropylen)triol (Molekulargewicht ca 4 800)
Thanol SF6503 (SF6503)	— mit Ethylenoxid blockiertes Poly(oxypropylen)triol (Molekulargewicht ca 6 200)
Pluracol P-380 (P380)	— mit Ethylenoxid blockiertes Poly(oxypropylen)triol (Molekulargewicht ca 6 760)

Tabelle H

Charge Nr	Polyether	AH/PE	Polyether (PE) (Mol)	TERE (Mol)	Kaprolaktam (Mol)
1	P1010	2 1	(0,468)	(0,936)	(0,973)
2		4 3	(0,468)	(0,624)	(0,327)
3	V2010	2 1	(0,251)	(0,502)	(0,504)
4		4 3	(0,251)	(0,335)	(0,177)
5	PPG3025	2 1	(0,171)	(0,342)	(0,354)
6		4 3	(0,171)	(0,228)	(0,124)
7	PPG4025	2 1	(0,120)	(0,240)	(0,242)
8		4 3	(0,120)	(0,160)	(0,097)
9	SF3950	2 1	(0,152)	(0,303)	(0,318)
10		4 3	(0,152)	(0,202)	(0,106)
11	CP2070	3 1	(0,450)	(1,350)	(1,360)
12		5 2	(0,450)	(1,125)	(0,909)
13	CP1500	3 1	(0,250)	(0,750)	(0,7575)
14		5 2	(0,250)	(0,625)	(0,555)
15	GP	3 1	(0,160)	(0,480)	(0,485)
16		5 2	(0,150)	(0,375)	(0,303)
17	NIAx	3 1	(0,11)	(0,33)	(0,333)
18		5 2	(0,179)	(0,445)	(0,361)
19	SF6503	3 1	(0,08)	(0,24)	(0,2424)
20		5 2	(0,08)	(0,20)	(0,162)
21	P380	3 1	(0,08)	(0,24)	(0,2424)
22		5 2	(0,08)	(0,20)	(0,162)
23		3 1	(0,06)	(0,18)	(0,1818)

B Herstellung von Nylonblockkopolymeren

Nylonblockkopolymere wurden durch Reaktion jeder Charge des Azyllaktamfunktionsmaterials mit Kaprolaktam bei Vorhandensein eines Katalysators, Kaprolaktammagnesiumbromid, hergestellt. Die für die Kombination dieser Stoffe angewendete Methode war das Reaktionsspritzgießverfahren. Diese Methode ist in Fachkreisen allgemein bekannt und besteht darin, einen Strom von in Kaprolaktam gelosten Azyllaktamfunktionsstoffen und einen Strom des in Kaprolaktam gelosten Kaprolaktammagnesiumbromidkatalysators in eine erhitzte Form zu leiten.

Es wurde eine Katalysatorlösung für die Verwendung bei der Herstellung der einzelnen Beispiele von Nylonblockkopolymeren, ausgenommen die Beispiele 84 und 87, hergestellt durch Füllen eines 3000 ml-Kolbens, der mit einem Ruhrwerk, einer thermoelementgesteuerten Heizvorrichtung und einem Stickstoffeinlaß und Destillationskopf ausgestattet war, mit 1650 g Kaprolaktam. Das Kaprolaktam wurde durch Abdestillieren von 50 g aus dem Kolben unter Unterdruck (es wurde eine Ölpumpe zur Schaffung eines Unterdrucks von weniger als 1 mm) bei einer Gefäßtemperatur von 125 bis 130°C getrocknet. Der Unterdruck wurde an die Stickstoffatmosphäre abgegeben, und der Kolben mit dem Kaprolaktam wurde auf 75°C abgekühlt. Alle Operationen unter Luftdruck wurden in Stickstoff ausgeführt. Nach dem Trocknen des Kaprolaktams wurden über eine Zeitspanne von 10 Minuten 120 ml einer 3-molaren Lösung von Ethylmagnesiumbromid in Diethylether unter kräftigem Rühren zugesetzt. Die Lösungstemperatur wurde bei 100°C gehalten. Das sich entwickelnde Ethan und der Ether wurden durch Entgasen entfernt, dabei wurde ein Unterdruck (weniger als 1 mm) für eine Stunde bei einer Temperatur von 90°C angewendet. Die Katalysatorlösung wurde bei 90°C gehalten, und es wurden Portionen von 200 ml zur Herstellung der einzelnen Proben abgezogen. Die hergestellte Katalysatorlösung hatte eine Molarität von 0,225.

Vorpolymerlösungen wurden, mit Ausnahme für die Beispiele 84 und 87 durch Auflösung eines Vorpolymers, das ein Azyllaktamfunktionsstoff ist, der nach den Beispielen 1 bis 23 hergestellt wurde, in Kaprolaktam hergestellt. Jeder Probenlösung wurden 0,5 g des Antioxydationsmittels Flectol H zugesetzt. Die Vorpolymerlösungen wurden durch Abdestillation von 25 ml Kaprolaktam getrocknet. Die Probenlösungen wurden auf 85°C gekühlt.

Bei Beispiel 84 wurde die Katalysatorlösung nach dem beschriebenen Verfahren, aber unter Verwendung von nur 225 g Kaprolaktam hergestellt, welches durch Abdestillieren von 25 g getrocknet worden war. Dem Kaprolaktam wurden nach dem oben beschriebenen Verfahren 19 ml einer 3-molaren Lösung von Ethylmagnesiumbromid zugesetzt. Die Katalysatorlösung wurde dann bei 90°C gehalten.

Das Azylaktamfunktionsmaterial für das Beispiel 84 wurde nicht in Kaprolaktam aufgelöst. Statt dessen wurden 181 g Azylaktamfunktionsstoff spritzgegossen, um 30 Gew.-% des Polyethers im fertigen Nylonblockkopolymer zu erhalten. Vor dem Spritzgießen wurden dem Azylaktamfunktionsstoff 1,5 g des Antioxydationsmittels Flectol H zugesetzt.

Im Beispiel 87 wurde der Katalysator auf dieselbe Art und Weise und mit den gleichen Mengen wie im Beispiel 84 hergestellt, mit der Ausnahme, daß 16 ml einer 3-molaren Lösung von Ethylmagnesiumbromid verwendet wurden.

Auch in diesem Fall wurde die Azylaktamlösung nicht in Kaprolaktam aufgelöst, sondern es wurden 159 g des Azylaktamfunktionsstoffes der Charge Nr. 12 verwendet.

Die speziellen Vorpolymerchargennummern und die Mengen an Vorpolymer und Kaprolaktam, die bei der Herstellung der Vorpolymerlösungen jedes der Beispiele 52 bis 117 eingesetzt werden, werden in der Tabelle J gezeigt.

Tabelle J

Beispiel	% Polyether im fertigen Nylonblock- kopolymer	Vorpolymer Chargen-Nr.	Menge der Chargen-Vorpolymer- Lösung Vorpolymer (g)	Kaprolaktam (g)*
52	10	1	43	132
53	20	1	87	88
54	30	1	130	45
55	10	2	37	138
56	20	2	74	101
57	30	2	111	64
58	10	3	38	138
59	20	3	75	100
60	30	3	113	63
61	10	4	34	141
62	20	4	68	107
63	30	4	102	73
64	10	5	35	140
65	20	5	70	105
66	30	5	105	70
67	10	6	33	142
68	20	6	65	110
69	30	6	98	77
70	10	7	33	142
71	20	7	67	108
72	30	7	100	75
73	10	8	32	143
74	20	8	64	111
75	30	8	96	79
76	10	9	34	141
77	20	9	68	107
78	30	9	102	73
79	10	10	32	143
80	20	10	65	110
81	30	10	97	78
82	10	11	60	115
83	20	11	121	54
84	30	11	181	—
85	10	12	53	122
86	20	12	106	69
87	30	12	159	—
88	10	13	43	132
89	20	13	87	88
90	30	13	130	45
91	10	14	41	134
92	20	14	81	94
93	30	14	122	53
94	10	15	38	138
95	20	15	75	100
96	30	15	113	63
97	10	16	36	139
98	20	16	71	104
99	30	16	107	68
100	10	17	34	141
101	20	17	69	106

Tabelle J

Beispiel	% Polyether im fertigen Nylonblock- kopolymer	Vorpolymer Chargen-Nr.	Menge der Chargen-Vorpolymer- Lösung	
			Vorpolymer (g)	Kaprolaktam (g)*
102	30	17	103	72
103	10	18	33	142
104	20	18	67	108
105	30	18	100	75
106	10	19	34	141
107	20	19	67	108
108	30	19	101	74
109	10	20	33	142
110	20	20	65	110
111	30	20	98	77
112	10	21	33	142
113	20	23	67	108
114	30	23	100	75
115	10	22	32	143
116	20	22	65	110
117	30	22	97	78

* Eingefüllte Menge; 25 ml wurden im Trocknungsschritt entfernt.

Die Nylonblockkopolymere in den Beispielen 52 bis 83, 86 und 88 bis 117 wurden durch Pumpen der Vorpolymerlösungen und der Katalysatorlösung in einem Volumenstromverhältnis von 1:1 in eine geschlossene Form, die auf 140°C erhitzt wurde und einen Innenhohlraum von 20,32 × 20,32 c 3,175 mm hatte, hergestellt. Die Beispiele 84 und 87 wurden durch Pumpen der Vorpolymer- und der Katalysatorlösung in einem Volumenstromverhältnis von 1,52:1 bzw. von 1,13:1 in eine gleiche Form hergestellt. Das Mischen der kombinierten Ströme vor dem Einspritzen in die Form erfolgte durch einen statischen Kenics-Mischer von 4 Zoll zu 1/4 Zoll. Die Beispiele 52 bis 117 wurden dann geprüft, um ihre Schlag- und Biegeeigenschaften zu bestimmen, wobei im wesentlichen die folgenden Verfahren angewendet wurden: Biegemodul, Kerbschlagzähigkeit nach Izod (die oben beschrieben wurden) und

„Driven Dart“ (eingetriebener Dorn): Das Verfahren wurde im November 1974 von V. A. Matonis im SPE Retec Bulletin beschrieben — Ein Dorn mit einem Durchmesser von 15,88 mm, der mit 111,76 m/min getrieben wird, stößt gegen eine Scheibe des speziellen Nylonblockkopolymers mit einem Durchmesser von 3,2 × 50,8 mm, die gegen einen Probenring von 31,75 mm bei einer Temperatur von –29°C gehalten wird. Es werden Energiemessungen mit einem Nicolet-Digitaloszilloskop 1094 ausgeführt/Einheiten sind Joule (J) oder Zoll je Pfund (in.-lbs.)/.

Die Prüfergebnisse werden unten in den Tabellen K-1 bis K-4 gegeben. Die Beispiele wurden nach dem Polyethertyp geordnet (Diol- oder Triolderivat), nach dem Gewichtsprozentsatz an Polyether im Nylonblockkopolymer und nach dem AH/PE-Verhältnis, um die Wirkung des Molekulargewichts auf die Schlageigenschaften zu unterstreichen.

Tabelle K-1

Beispiel Nr.	Biegemodul MPa (psi × 10 ⁻³)		Kerbschlagzähigkeit nach Izod J/m (ft.-lbs./in.)		Eingetriebener Dorn J (in./lbs.)	
Diolderivate						
AH/PE-Verhältnis 2: 1						
10 % Polyether						
52	2 268	(329)	21	(0,4)	0,3	(2,6)
58	1 517	(220)	64	(1,2)	2,1	(18,7)
64	1 972	(286)	69	(1,3)	0,9	(7,9)
70	2 462	(357)	91	(1,7)	—	—
76	1 855	(269)	133	(2,5)	8,3	(75,0)
20 % Polyether						
53	1 069	(155)	16	(0,3)	0,1	(1,1)
59	1 172	(170)	155	(2,9)	2,7	(24,6)
65	1 482	(215)	133	(2,5)	1,8	(16,4)
71	979	(142)	294	(5,5)	2,6	(23,6)
77	1 248	(181)	731	(13,7)	13,7	(123,1)
30 % Polyether						
54	310	(45)	16	(0,3)	< 01	(0,5)
60	1 220	(177)	475	(8,9)	7,9	(70,8)
66	614	(89)	502	(9,4)	8,5	(76,1)
72	455	(66)	384	(7,2)	12,1	(109,0)
78	545	(79)	598	(11,2)	52,3	(470,2)

Tabelle K-2

Beispiel Nr.	Biegemodul MPa (psi × 10 ⁻³)		Kerbschlagzähigkeit nach Izod J/m (ft.-lbs./in.)		Eingetriebener Dorn J (in./lbs.)	
Triolderivat AH/PE-Verhältnis 3:1 10 % Polyether						
82	2 165	(314)	16	(0,3)	0,1	(1,2)
88	2 144	(311)	75	(1,4)	0,6	(5,5)
94	1 889	(274)	80	(1,5)	2,9	(26,1)
100	1 441	(209)	155	(2,9)	8,4	(75,7)
106	1 717	(249)	342	(6,4)	19,1	(172,0)
112	1 703	(247)	352	(6,6)	8,2	(73,9)
20 % Polyether						
83	331	(48)	5	(0,1)	<,1	(0,1)
89	924	(134)	48	(0,9)	0,1	(2,1)
95	1 331	(193)	774	(14,5)	23,8	(214,0)
101	1 020	(148)	961	(18,0)	59,2	(531,8)
107	1 096	(159)	838	(15,7)	30,7	(275,4)
113 A	745	(108)	715	(13,4)	55,7	(500,3)
113 B	731	(106)			34,4	(308,8)
30 % Polyether (Schlechte Reaktivität)						
84						
90	407	(59)	165	(3,1)	0,1	(0,8)
96	414	(60)	630	(11,8)	20,5	(184,1)
102	415	(60,2)	667	(12,5)	22,3	(200,3)
108	421	(61)	619	(11,6)	26,7	(239,9)
114	393	(57)	582	(10,9)	26,3	(236,2)

Tabelle K-3

Beispiel Nr.	Biegemodul MPa (psi × 10 ⁻³)		Kerbschlagzähigkeit nach Izod J/m (ft.-lbs./in.)		Eingetriebener Dorn J (in./lbs.)	
Diolderivate AH/PE-Verhältnis 4:3 10 % Polyether						
55	1 848	(268)	48	(0,9)	2,3	(20,5)
61	2 517	(365)	48	(0,9)	—	—
67	2 213	(321)	59	(1,1)	—	—
73	779	(113)	32	(0,6)	—	—
79	1 951	(283)	64	(1,2)	1,3	(12,0)
20 % Polyether						
56	1 254	(182)	101	(1,9)	2,4	(21,8)
62	1 282	(186)	107	(2,0)	5,9	(53,1)
68	1 400	(203)	160	(3,0)	16,9	(151,9)
74	1 034	(149)	214	(4,0)	9,6	(86,3)
80	1 220	(177)	657	(12,3)	29,6	(266,1)
30 % Polyether						
57	752	(109)	128	(2,4)	2,1	(18,9)
63	703	(102)	673	(12,6)	23,0	(207,0)
69	1 069	(155)	731	(13,7)	34,5	(310,0)
75	455	(66)	139	(2,6)	6,2	(55,7)
81	421	(61)	432	(8,1)	36,4	(327,2)

Tabelle K-4

Beispiel Nr	Biegemodul MPa (psi × 10 ⁻³)		Kerbschlagzähigkeit nach Izod J/m (ft ·lbs /in)		Eingetriebener Dorn J (in /lbs)	
Trioderivate						
AH/PE-Verhältnis 5 2						
10 % Polyether						
85	2 082	(302)	48	(0,9)	2,4	(2,1)
91	1 641	(238)	101	(1,9)	2,7	(24,0)
97	1 531	(222)	96	(1,8)	4,0	(35,8)
103	2 006	(291)	96	(1,8)	3,1	(28,3)
109	1 696	(246)	246	(4,6)	10,6	(95,6)
115	1 607	(233)	128	(2,4)	4,0	(35,5)
20 % Polyether						
86	565	(82)	11	(0,2)	,01	(0,7)
92	1 103	(160)	256	(4,8)	5,0	(4,3)
98	1 227	(178)	230	(4,3)	10,8	(96,9)
104	1 145	(166)	731	(13,7)	34,2	(307,2)
110	1 041	(151)	747	(14,0)	50,1	(449,9)
116	1 207	(175)	747	(14,0)	29,3	(263,4)
30 % Polyether						
87	283	(41)	21	(0,4)	<,01	(0,4)
93	452	(65,5)	470	(8,8)	0,6	(5,0)
99	556	(80,6)	785	(14,7)	19,1	(171,5)
105	607	(88)	689	(12,9)	23,6	(212,4)
111	503	(73)	662	(12,4)	31,7	(285,0)
117	448	(65)	523	(9,8)	28,2	(253,5)

Wie aus den Tabellen K-1 bis K-4 hervorgeht, zeigen die Ergebnisse der Schlageigenschaftsprüfung, d. h., der Kerbschlagzähigkeitsprüfung nach Izod und der Prüfung mit dem eingetriebenen Dorn, von Nylonblockkopolymeren mit Polyethersegmenten oder Polyestersegmenten mit Polyethersegmenten unerwartete Ergebnisse, wenn die Polyethersegmente ein Molekulargewicht von ca. 2000 haben. Beispielsweise haben die Beispiele 52 bis 57 und 82 bis 87, die Polyethersegmente mit Molekulargewichten von 1000 bzw. 725 enthalten, im allgemeinen wesentlich schlechtere Schlageigenschaften als die übrigen Beispiele, bei denen die Molekulargewichte ca. 2000 oder mehr betrugen. Die Beispiele 89 bis 90 und 91 bis 93 hatten bessere Schlageigenschaften und wurden aus Polyethersegmenten hergestellt, die von Triolen mit einem Molekulargewicht von ca. 1600 abgeleitet wurden, was innerhalb des bevorzugten Molekulargewichtsbereichs von ca. 2000 liegt. Offensichtlicher ist die Wirkung bei einem Polyethergehalt von mehr als 10 Gew.-% des Nylonblockkopolymers, was höchstwahrscheinlich auf den größeren Einfluß der Polyamidsegmente gegenüber den Polyethersegmenten bei einem so niedrigen Polyetherwert im Nylonblockcopolymer zurückzuführen ist. Außerdem zeigen, wie aus der Tabelle K hervorgeht, die Ergebnisse der Prüfung der Schlageigenschaften von Nylonblockkopolymeren, die Polyethersegmente und Polyestersegmente mit Polyethersegmenten enthalten, unerwartete Ergebnisse, wenn die Polyether von Triolen, statt von Diolen abgeleitet wurden, siehe Beispiele 94 bis 96 und 97 bis 99 für Trioderivate und Beispiele 64 bis 66 und 67 bis 69 für Diolderivate. Sowohl die eingesetzten Diole wie auch die Triole hatten Molekulargewichte von ca. 3000.

Außerdem führt, wie bereits oben ausgeführt wurde, ein Mindestausmaß an Quervernetzung in der Zusammensetzung zu besseren Eigenschaften. Das wird aus einem Vergleich der Schlageigenschaften von den Nylonblockkopolymeren, die aus PPG 4025 (Beispiele 70 bis 72 und 73 bis 75) hergestellt wurden, mit den aus Thanol SF 3950 (Beispiele 76 bis 78 und 79 bis 81) hergestellten deutlich. Thanol SF 3950 ist eine Zusammensetzung mit einer Funktionalität von ca. 2,1, wodurch eine gewisse minimale Quervernetzung möglich ist.

Beispiele 118 bis 122

Die Beispiele 118 bis 122 wurden hergestellt, um die Wirkung spezifischer R-Gruppen auf die Schlag- und anderen Eigenschaften von Nylonblockkopolymeren nachzuweisen, die aus Vopolymeren hergestellt wurden, welche R-Gruppen wie die oben beschriebenen (siehe Formel I [a]) enthalten.

Wie oben ausgeführt wurde, sind bevorzugte R-Gruppen Kohlenwasserstoffgruppen und Kohlenwasserstoffgruppen mit Etherbindungen, die wenigstens drei aufeinanderfolgende gebundene Elementaratome zwischen je zwei mit R verbundenen Carbonylgruppen aufweisen. Azylaktamfunktionsstoffe wurden durch Reaktion eines Polyethers (NIAX) mit verschiedenen Saurehaliden hergestellt, wie unten in der Tabelle L ausgeführt wird. Einige der verwendeten Saurehalide (d. h., Phthalsäurechlorid und Fumarsäurechlorid) bildeten R-Gruppen, die weniger als 3 aufeinanderfolgende gebundene Atome zwischen den beiden Carbonylgruppen hatten. Die übrigen Halide, welche R-Gruppen bilden, haben 3 oder mehr aufeinanderfolgende gebundene Atome zwischen zwei Carbonylgruppen. Die resultierenden Saurehalidfunktionsstoffe wurden dann mit Kaprolaktam reagiert (der spezielle Prozeß für die Herstellung dieser Stoffe entspricht dem oben beschriebenen Verfahren und wird nicht im Detail hier ausgeführt), um Azylaktamfunktionsstoffe herzustellen. Diese Azylaktamfunktionsstoffe wurden in Kaprolaktam eingeführt und dann mit einer Katalysator-Kaprolaktam-Lösung (die nach dem oben beschriebenen Verfahren hergestellt wurde) reagiert, um Nylonblockkopolymere mit einem Polyethergehalt von 20 Gew.-% herzustellen. Die resultierenden Nylonblockkopolymere wurden den folgenden Prüfungen unterzogen:

Eingetriebener Dorn (oben beschrieben) und

Azetonextrahierbare Stoffe. Prozentualer Gewichtsverlust nach 24 Stunden in einem Socklet-Extraktor

Tabelle L

Beispiel Nr.	Säurehalid	Eingetriebener Dorn J	(ln./lbs.)	Azetonextra- hierbare Stoffe (%)
118	Isophthalsäurechlorid	35,25	(316,7)	1,64
119	Terephthalsäurechlorid	15,70	(141,1)	1,76
120	Phthalsäurechlorid	0,200	(1,8)	3,38
121	Sebazinsäurechlorid	35,08	(315,2)	1,71
122	Fumarsäurechlorid	0,122	(1,1)	34,0

Wie aus der Tabelle L hervorgeht, werden die Schlageigenschaften (eingetriebener Dorn) eines Nylonblockkopolymers verbessert, wenn die R-Gruppen wenigstens drei aufeinanderfolgende gebundene Atome zwischen je zwei mit der R-Gruppe gebundenen Carbonylgruppen aufweisen, siehe Beispiel 118, 119 und 121.

Es wurden bevorzugte Ausführungsbeispiele der vorliegenden Erfindung beschrieben und veranschaulicht, es sind jedoch verschiedene Modifikationen oder Substitutionen möglich, ohne vom Geist und Rahmen der Erfindung abzuweichen.

Demzufolge ist es selbstverständlich, daß die vorliegende Erfindung in Form einer Veranschaulichung, nicht einer Einschränkung beschrieben wurde.