



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 601 14 847 T2 2006.07.27

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 311 585 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 601 14 847.9

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/EP01/09111

(96) Europäisches Aktenzeichen: 01 960 631.8

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2002/012373

(86) PCT-Anmeldetag: 07.08.2001

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 14.02.2002

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 21.05.2003

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 09.11.2005

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 27.07.2006

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: C08G 69/36 (2006.01)

C08G 73/14 (2006.01)

C08G 83/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

0010483 09.08.2000 FR

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR

(73) Patentinhaber:

Rhodia Engineering Plastics S.r.l., Ceriano  
Laghetto, IT; Di Silvestro, Lentate Sul Seveso, IT

(72) Erfinder:

SPERONI, Franco, I-20020 Ceriano Laghetto, IT;  
YUAN, Cuiming, I-20126 Milano, IT; ZHANG,  
Haichun, I-21047 Saronno, IT

(74) Vertreter:

Zumstein & Klingseisen, 80331 München

(54) Bezeichnung: COPOLYAMIDE UND ZUSAMMENSETZUNGEN AUF BASIS VON DIESEN

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft Copolyamide, erhalten durch Verwendung von multifunktionellen Monomeren. Sie betrifft ganz besonders Copolyamide mit hoher Viskosität. Sie betrifft ebenfalls Zusammensetzungen auf der Basis dieser Copolyamide.

**[0002]** Für zahlreiche Anwendungen verwendet man geformte thermoplastische Polyamide. Dazu kann man beispielsweise Fäden, Fasern und Filamente, Filme und durch Gießen, Spritzen oder Extrusion erhaltene Artikel nennen. Bei einigen Anwendungen oder bei einigen Verfahren zur Formgebung bevorzugt man mitunter, Polyamide mit einer in geschmolzener Phase hohen Viskosität zu verwenden. Dies ist beispielsweise der Fall bei Fasern aus Polyamid, die für die Herstellung der Filze von Papiermaschinen verwendet werden. Dies ist beispielsweise ebenfalls der Fall bei Verfahren zur Formgebung von Artikeln durch Extrusionsblasen. Bei der Durchführung von diesem letzteren Verfahren ist es im allgemeinen wichtig, daß sich das extrudierte Teil nicht oder nur gering unter seinem Eigengewicht verformt. Die mechanischen Eigenschaften des Materials wie der Elastizitätsmodul und die Schlagfestigkeit sollen außerdem nicht oder nur gering beeinträchtigt werden.

**[0003]** Es sind mehrere Lösungen zur Herstellung von Polyamiden mit erhöhter Viskosität bekannt. Eine erste Lösung besteht darin, eine Nachkondensation in fester Phase an den linearen Polyamiden zu realisieren. Die Zeiten für die Nachkondensation sind jedoch beträchtlich, was hohe Produktionskosten mit sich bringt.

**[0004]** Eine andere Lösung ist in der Patentanmeldung WO 99/03909 beschrieben. Sie beschreibt Copolyamide, erhalten durch Verwendung eines multifunktionellen Monomers, das eine reaktive Funktion umfaßt, die Amidbindungen bildet, ausgewählt unter den Säuren und den Aminen, und mindestens zwei reaktive Funktionen, die Amidbindungen bilden mit einer unterschiedlichen Beschaffenheit und zusätzlich zu den vorstehenden. Diese Copolyamide weisen bei einer identischen Dauer der Polykondensation in geschmolzener Phase eine Viskosität in geschmolzener Phase auf, die höher ist als die der linearen Polyamide.

**[0005]** Jedoch weisen die in dem Dokument beschriebenen Copolyamide eine Viskosität auf, die man noch versucht zu verbessern. Ein weiterer Gegenstand besteht darin Viskositäten zu erreichen, die äquivalent sind zu den weniger hohen und/oder kontrollierten Zykluszeiten der Polymerisation.

**[0006]** Die Erfindung hat somit zum Gegenstand, neue Copolyamide vorzuschlagen, die insbesondere eine hohe Viskosität in geschmolzener Phase aufweisen oder die bei gleicher Viskosität durch kürzere Polymerisationszyklen erhalten werden können.

**[0007]** Zu diesem Zweck schlägt die Erfindung ein Copolyamid vor, umfassend makromolekulare Struktureinheiten, die von den folgenden Monomeren stammen:

- (I) mindestens einem difunktionellen Monomer, dargestellt durch die Abkürzung AB
- (II) mindestens einem multifunktionellen Monomer, dargestellt durch die Abkürzung  $A_aB_b$ , worin A eine Carbonsäurefunktion und B eine Aminfunktion darstellen, wobei a und b Zahlen sind, die den folgenden Beziehungen entsprechen:

- $a \geq 1$
- $b \geq 1$
- $a + b \geq 3$

- (III) mindestens einem multifunktionellen Monomer, dargestellt durch die Abkürzung  $A_cB_d$ , worin A eine Carbonsäurefunktion und B eine Aminfunktion darstellen, wobei c und d Zahlen sind, die den folgenden Beziehungen entsprechen:

- $c \geq 0$
- $d \geq 0$
- $c + d \geq 2$ , wobei das Paar (c, d) von dem Paar (1, 1) unterschiedlich ist
- die Monomere (II) und (III) werden in der Weise ausgewählt, daß  $-d > c$  ist, wenn  $a > b$  ist
- $d < c$  ist, wenn  $a < b$  ist
- das Verhältnis  $\alpha$ ,

$$\alpha = \frac{ax + cy}{ax + cy + bx + dy}$$

liegt zwischen einschließlich 0,4 und 0,6,  
worin x die Anzahl der Mole von Monomer (II) und y die Anzahl der Mole von Monomer (III) darstellen.

**[0008]** Unter multifunktionellem Monomer versteht man ein Monomer, das mindestens zwei reaktive Funktio-

nen umfaßt.

**[0009]** In der vorliegenden Erfindung verwendet man die Abkürzungen (AB, A<sub>a</sub>B<sub>b</sub>, A<sub>c</sub>B<sub>d</sub>) zur Bezeichnung von organischen oder organometallischen Molekülen, die als Monomere dienen. Die Monomeren sind Moleküle, die reaktive Funktionen vom Typ Säure oder vom Typ Amin B aufweisen und die fähig sind, untereinander Amidbindungen zu bilden. Die Funktionen vom Typ Säure werden vorteilhafterweise unter den Funktionen Carbonsäure, Säurehalogenid und Ester ausgewählt. Die Funktionen vom Typ Amin werden vorteilhafterweise unter den Aminen, vorzugsweise den primären Aminen und den Salzen von Aminen ausgewählt.

**[0010]** Die Anzahl der Funktionen von jedem Typ ist für die verschiedenen Monomeren durch die Buchstaben a, b, c, d dargestellt. Die Monomeren (I) umfassen eine Funktion von jedem Typ.

**[0011]** Die Monomeren (II) und (III) umfassen jeweils mindestens 3 und 2 Funktionen, vorzugsweise höchstens 10. Die Anzahl der Funktionen für jeden (jeweils a + b und c + d) wird vorzugsweise unter 3, 4, 5, 6 ausgewählt.

**[0012]** Die Monomeren (II) umfassen mindestens drei reaktive Funktionen, davon mindestens eine von jedem Typ. Die Monomeren (III) umfassen mindestens zwei reaktive Funktionen, entweder alle vom gleichen Typ oder von unterschiedlichen Typen. Der Fall, in dem alle Funktionen identisch sind, entspricht dem Fall, worin c = 0 (Monomer, das nur reaktive Funktionen vom Typ Amin umfaßt) ist, oder dem Fall, worin d = 0 (Monomer, das nur reaktive Funktionen vom Typ Säure umfaßt) ist. In dem Fall, wo die Monomeren (III) Funktionen von unterschiedlichen Typen umfassen, ist die Anzahl der Funktionen strenggenommen größer als zwei. Diese Bedingungen sind zu denjenigen äquivalent, wie sie durch die vorstehend angegebenen Gleichungen und Ungleichungen ausgedrückt wurden.

**[0013]** Die Anzahl der Mole von Monomer (II), von dem ausgehend das Copolyamid erhalten wird, ist durch den Buchstaben x bezeichnet. Die Anzahl der Mole von Monomer (III), von dem ausgehend das Copolyamid erhalten wird, ist durch den Buchstaben y bezeichnet. Die Anzahl der Mole von Monomer (I), von dem ausgehend das Copolyamid erhalten wird, ist durch den Buchstaben z bezeichnet.

**[0014]** Das Verhältnis α,

$$\alpha = \frac{ax + cy}{ax + cy + bx + dy}$$

liegt zwischen einschließlich 0,4 und 0,6, vorzugsweise zwischen 0,45 und 0,55. In noch mehr bevorzugter Weise beträgt es etwa gleich 0,5. Diese Bedingung entspricht geschrieben, daß die Anzahl der Funktionen vom Typ Amin und die Anzahl der Funktionen vom Typ Säure der Monomeren (II) und (III), die für die Herstellung des Polymers verwendet werden, relativ, sogar etwa vollständig ausgeglichen sind. Gemäß einer Charakteristik der Erfindung liegt das Verhältnis β,

$$\beta = \frac{ax + cy + bx + dy}{(a + c + b + d) * (x + y + 0,9*z)}$$

unter 0,05 (5%). Es liegt vorzugsweise unter 0,01 (1%) und gemäß einer sehr vorteilhaften Ausführungsform unter 0,002 (0,2%). Die Verwendung der Monomeren (II) und (III) in größeren Mengen kann zu Copolyamiden mit sehr hohen Viskositäten führen und somit die Verwendung von speziellen Anlagen notwendig machen, um das Polymer nach seiner Herstellung gewinnen zu können. Als Beispiel und ohne jede Einschränkung der Erfindung berücksichtigt der Faktor 0,9, angewendet bei der Anzahl von Molen z des Monomers vom Typ AB, daß die Monomeren (I) im allgemeinen nicht vollständig reagieren. Das oben genannte Verhältnis ist somit nahe einem Verhältnis zwischen der Anzahl der Mole der Monomeren (II) und (III) und der Anzahl von wiederkehrenden Einheiten in dem Polyamid. Gemäß einer weiteren Charakteristik der Erfindung beträgt das Verhältnis X,

$$X = \frac{x + y}{x + y + 0,9*z}$$

vorzugsweise unter 0,25%.

**[0015]** Die Monomeren (II) und die Monomeren (III) können jeweils aus einer Mischung von mehreren Monomeren A<sub>ai</sub>B<sub>bi</sub> und A<sub>cj</sub>B<sub>dj</sub> bestehen, worin a<sub>i</sub>, b<sub>j</sub>, c<sub>j</sub> und d<sub>j</sub> für mindestens eines von ihnen weiter oben bei a, b, c, d definierten Bedingungen entsprechen, gegebenenfalls mit Ausnahme bei der Berechnung der Verhältnisse

$\alpha$ ,  $\beta$  und  $X$ , unter denen man versteht:

- $ax = \sum_i a_{ix}$  für die Berechnung von  $\alpha$  und  $\beta$
- $bx = \sum_i b_{ix}$  für die Berechnung von  $\alpha$  und  $\beta$
- $cy = \sum_j c_{yj}$  für die Berechnung von  $\alpha$  und  $\beta$
- $dy = \sum_j d_{yj}$  für die Berechnung von  $\alpha$  und  $\beta$
- $x = \sum_i x_i$  für die Berechnung von  $\beta$  und  $X$
- $y = \sum_j y_j$  für die Berechnung von  $\beta$  und  $X$

worin

- $a_i$  die Anzahl an Funktionen vom Typ Säure eines Monomers (II) Referenz i darstellt,
- $b_i$  die Anzahl an Funktionen vom Typ Amin eines Monomers (II) Referenz i darstellt,
- $c_j$  die Anzahl an Funktionen vom Typ Säure eines Monomers (III) Referenz j darstellt,
- $d_j$  die Anzahl an Funktionen vom Typ Amin eines Monomers (III) Referenz j darstellt,
- $x_i$  die Anzahl von Molen eines Monomers (II) Referenz i darstellt,
- $y_j$  die Anzahl von Molen eines Monomers (III) Referenz j darstellt.

**[0016]** Als Beispiel für Systeme von Monomeren (I), (II) und (III), in denen das Monomer (III) eine Mischung von Monomeren ist, kann man die Systeme nennen, deren Monomere (II) und (III) die folgenden sind:

- Monomere (II)  $A_aB_b$  mit  $a < b$
- Monomere (III): Mischung von Monomeren  $A_cB_0$  (multifunktionelle Säure) und  $A_0B_d$  (multifunktionelles Amin) mit  $c > 0$  und  $d > 0$  und solchen Mengen, daß die Verhältnisse  $\alpha$  und  $\beta$  eingehalten werden.

**[0017]** Die Monomeren (I) werden vorteilhafterweise ausgewählt unter

- $\epsilon$ -Caprolactam und/oder der entsprechenden Aminosäure: Aminocapronsäure,
- und/oder para- oder meta-Aminobenzoësäure,
- und/oder 11-Aminoundecansäure,
- und/oder Lauryllactam und/oder der entsprechenden Aminosäure: 12-Aminododecansäure.

**[0018]** Im allgemeinen können die Monomeren (I) solche Monomeren sein, wie sie für die Herstellung von linearen thermoplastischen Polyamiden verwendet werden. So kann man die  $\omega$ -Aminoalkan-Verbindungen nennen, die eine Kohlenwasserstoff-Kette mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen umfassen, oder die Lactame, die von diesen Säuren abgeleitet sind wie  $\epsilon$ -Caprolactam. Man kann ebenfalls Mischungen von Monomeren verwenden, die der Abkürzung AB entsprechen, vorzugsweise ausgewählt unter den oben vorgeschlagenen Monomeren.

**[0019]** Die Monomeren (II) werden mit dem generischen Begriff "Baum-Monomere" bezeichnet. Sie können für die Durchführung der Erfindung unter den Molekülen ausgewählt werden, die durch die folgende Formel (b) dargestellt sind:  $(XR_1)_nR-(R_2Y)_m$  (b)

in der

- $n$  eine ganze Zahl von höher oder gleich 2 ist, vorzugsweise zwischen einschließlich 2 und 10 (Grenzwerte eingeschlossen) und vorzugsweise gleich 2,
- $R_1$ ,  $R_2$  gleich oder verschieden sein können und eine kovalente Bindung, einen aliphatischen, arylaliphatischen, aromatischen oder alkylaromatischen Kohlenwasserstoff-Rest darstellen,
- $R$  einen linearen oder verzweigten aliphatischen Rest, einen substituierten oder unsubstituierten cycloaliphatischen Rest, einen substituierten oder unsubstituierten aromatischen Rest, der mehrere aromatische Kerne und/oder Heteroketone umfassen kann, darstellt,
- $X$  die Aminfunktion oder Aminsatz, oder die Funktion Säure, Ester, Säurehalogenid oder Amid darstellt,
- $Y$  die Aminfunktion oder Aminsatz darstellt, wenn  $X$  eine Funktion Säure, Ester, Säurehalogenid oder Amid darstellt, und eine Funktion Säure, Ester, Säurehalogenid oder Amid darstellt, wenn  $Y$  eine Aminfunktion oder Aminsatz darstellt.

**[0020]** Die geeigneten und für die Erfindung bevorzugten Monomere (II) sind insbesondere die Monomere, die bei einer Temperatur von über 150°C thermisch stabil sind. Als Beispiel kann man die Monomere (II) in Übereinstimmung mit der oben dargestellten Formel nennen, worin R einen aromatischen Rest wie Aminophthalsäure oder einen linearen aliphatischen Rest wie 3-Aminopimelin-disäure oder 6-Aminoundecan-disäure bedeutet. Man kann ebenfalls die  $\alpha$ -Aminosäuren wie Asparaginsäure und Glutaminsäure nennen. Die natürlichen Aminosäuren können ebenfalls als Monomere (II) verwendet werden, wenn ihre thermische Stabilität ausreichend ist. Man kann ebenfalls die Bedingungen der Synthese des Copolyamids in Abhängigkeit von der thermischen Stabilität des Monomers (II) anpassen. Als Beispiel für Monomere (II) kann man nennen:

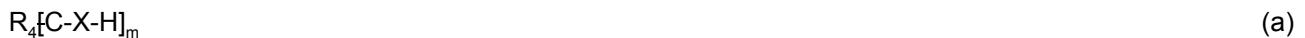
- 5-Amino-isophthalsäure,

- 6-Amino-undecandsäure,
- 3-Amino-pimelidisäure,
- Asparaginsäure,
- 3,5-Diamino-benzoësäure,
- 3,4-Diamino-benzoësäure,
- Lysin,
- und ihre Mischungen.

**[0021]** Gemäß einer ersten Ausführungsform der Erfindung sind die reaktiven Funktionen des Monomers (III) alle identisch, ausgewählt unter den Funktionen vom Typ Säure oder Amin. Diese Monomeren werden mit dem generischen Begriff "Kern-Monomere" bezeichnet.

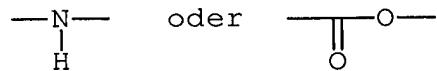
**[0022]** Eine erste Kategorie von Kern-Monomeren besteht aus Molekülen oder Makromolekülen (verwendet als Monomere), die eine baumartige oder dendritische Struktur aufweisen. Als Beispiel kann man die Polyamine nennen, die eine hohe Anzahl von Amin-Struktureinheiten umfassen. Man kann ebenfalls die vollständig aromatischen Dendrimeren nennen, beschrieben in den Patentanmeldungen WO 95/06081. Eine zweite Kategorie von Kern-Monomeren besteht aus Verbindungen, die unter den nachstehend angegebenen ausgewählt werden können.

**[0023]** Man kann die multifunktionellen Verbindungen nennen, ausgewählt unter den Verbindungen der Formel (a)



in der

- C eine kovalente Bindung oder einen aliphatischen Kohlenwasserstoff-Rest darstellt, der Heteroatome umfassen kann und 1 bis 20 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthält,
- X ein Rest



ist,

- $R_4$  einen linearen oder cyclischen, aromatischen oder aliphatischen Kohlenwasserstoff-Rest darstellt, der mindestens zwei Kohlenstoffatome umfaßt und Heteroatome umfassen kann,
- m eine ganze Zahl zwischen einschließlich 3 und 8 ist (Grenzwerte eingeschlossen).

**[0024]** Gemäß einer noch mehr bevorzugten Charakteristik ist der Rest  $R_4$  entweder ein cycloaliphatischer Rest wie der tetravalente Rest von Cyclohexanonyl, oder ein Rest 1,1,1-Triyl-propan, 1,2,3-Triyl-propan.

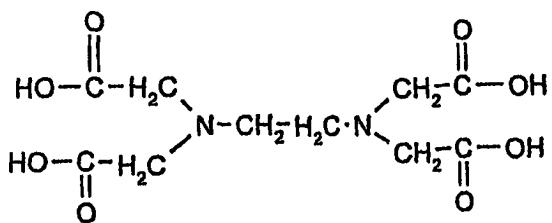
**[0025]** Als andere für die Erfindung geeignete Reste  $R_4$  kann man beispielsweise die substituierten oder unsubstituierten trivalenten Reste von Phenyl und Cyclohexanyl, die tetravalenten Reste von Diaminopolymethylen mit einer Anzahl von Methylengruppen zwischen vorteilhafterweise 2 und 12 wie der von EDTA (Ethylen-diamintetraessigsäure) stammende Rest, die octovalenten Reste von Cyclohexanonyl oder Cyclohexadionyl und die Reste, welche von Verbindungen aus der Reaktion von Polyolen wie Glycol, Pentaerythritol, Sorbitol oder Mannitol mit Acrylnitril stammen, nennen.

**[0026]** Der Rest A ist vorzugsweise ein methylenischer oder polymethylenischer Rest wie die Reste Ethyl, Propyl oder Butyl oder ein polyoxyalkylenischer Rest wie der Rest Polyoxyethylen.

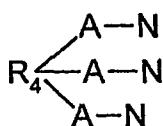
**[0027]** Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt die Zahl m über 3 und vorteilhafterweise gleich 3 oder 4.

**[0028]** Die reaktive Funktion der multifunktionellen Verbindung, dargestellt durch das Symbol X-H, ist eine Funktion, die fähig ist, eine Amidfunktion zu bilden.

**[0029]** Als Beispiel für polyfunktionelle Verbindungen der Formel (a) kann man 2,2,6,6-Tetra-( $\beta$ -carboxyethyl)-cyclohexanon, Diaminopropan-N,N,N',N'-tetraessigsäure der folgenden Formel



oder die Verbindungen nennen, die aus der Reaktion von Trimethylolpropan oder Glycerin mit Propylenoxid und Aminierung der endständigen Hydroxydgruppen stammen, wobei diese letzteren Verbindungen unter der Handelsbezeichnung JEFFAMINES T® von der Firma HUNTSMAN gehandelt werden und die folgende Formel besitzen:



in der

- $\text{R}_4$  einen Rest 1,1,1-Triyl-propan oder 1,2,3-Triyl-propan darstellt,
- A ein polyoxyethylenischer Rest ist.

**[0030]** Beispiele für multifunktionelle Verbindungen, die sich eigen können, sind insbesondere in dem Dokument US 5346984, in dem Dokument US 5959069, in dem Dokument WO 9635739 und in dem Dokument EP 672703 beschrieben.

**[0031]** Man kann ganz besonders nennen:

Die Nitrilotrialkylamine, insbesondere das Nitrilotriethylamin, die Dialkylentriamine, insbesondere das Diethylentriamin, die Trialkylenpentamine und Tetraalkylenpentamine, worin das Alkylen vorzugsweise Ethylen ist, das 4-Aminoethyl-1,8-octandiamin.

**[0032]** Man kann ebenfalls die Dendrimeren der Formel (II) nennen:



in der

R ein Wasserstoffatom oder eine Gruppe  $-(\text{CH}_2)_n\text{-NR}_2^1$  ist, worin  
 $\text{R}^1$  ein Wasserstoffatom oder eine Gruppe  $-(\text{CH}_2)_n\text{-NR}_2^2$  ist, worin  
 $\text{R}^2$  ein Wasserstoffatom oder eine Gruppe  $-(\text{CH}_2)_n\text{-NR}_2^3$  ist, worin  
 $\text{R}^3$  ein Wasserstoffatom oder eine Gruppe  $-(\text{CH}_2)_n\text{-NH}_2$  ist,  
n ein Ganzes zwischen einschließlich 2 und 6 ist,  
x ein Ganzes zwischen einschließlich 2 und 14 ist.

n ist vorzugsweise ein Ganzes gleich 3 oder 4, insbesondere 3 und

x ist vorzugsweise ein Ganzes zwischen einschließlich 2 und 6, vorzugsweise zwischen einschließlich 2 und 4 (Grenzwerte eingeschlossen), insbesondere 2. Jeder Rest R kann unabhängig von den anderen ausgewählt werden. Der Rest R ist vorzugsweise ein Wasserstoffatom oder eine Gruppe  $-(\text{CH}_2)_n\text{-NH}_2$ .

**[0033]** Man kann ebenfalls multifunktionelle Verbindungen nennen, die 3 bis 10 Carbonsäuregruppen aufweisen, vorzugsweise 3 oder 4. Unter diesen bevorzugt man die Verbindungen, die einen aromatischen und/oder heterocyclischen Ring aufweisen, beispielsweise die Reste Benzyl, Naphthyl, Anthracen, Biphenyl und Triphenyl, oder die Heterocyclen wie Pyridin, Bipyridin, Pyrrol, Indol, Furan, Thiophen, Purin, Chinolin, Phenanthren, Porphyrin, Phthalocyanin und Naphthalocyanin. Man bevorzugt ganz besonders die 3,5,3',5'-Biphenyl-tetracarbonsäure, die von Phthalocyanin und Naphthalocyanin abgeleiteten Säuren, die 3,5,3',5'-Biphenyl-tetracarbonsäure, die 1,3,5,7-Naphtalin-tetracarbonsäure, die 2,4,6-Pyridintricarbonsäure, die 3,5,3',5'-Bipyridyl-tetracarbonsäure, die 3,5,3',5'-Benzophenon-tetracarbonsäure, die 1,3,6,8-Aclidintetracarbonsäure, und noch ganz besonders die Trimesinsäure und die 1,2,4,5-Benzol-tetracarbonsäure.

**[0034]** Man kann ebenfalls die multifunktionellen Verbindungen nennen, deren Kern ein Heterocyclus mit einem Symmetriepunkt ist, wie die 1,3,5-Triazine, 1,4-Diazine, das Melamin, die von 2,3,5,6-Tetraethylpiperazin abgeleiteten Verbindungen, 1,4-Piperazine, Tetrathiafulvalene.

[0035] Man kann ganz besonders das 2,4,6-Triaminocapronsäure-1,3,5-triazin (TACT) nennen.

[0036] Gemäß einer anderen Ausführungsform sind die Monomeren (III) baumartige Monomeren, die unter denen ausgewählt werden können, wie sie als Monomere genannt sind, mit der Maßgabe, daß

- sie von unterschiedlicher Beschaffenheit sind,
- daß die Bedingungen im Hinblick auf die Anzahl von Funktionen eingehalten werden.

[0037] Im allgemeinen soll die Auswahl der Monomeren (II) und (III) zuerst die Bedingungen respektieren, was die Anzahl von Funktionen von jedem Typ (symbolisiert durch die Buchstaben a, b, c, d) betrifft. Einige Kombinationen zwischen den obengenannten Monomeren (II) und (III) sind somit nicht mit der Erfindung konform.

[0038] Gemäß einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung wird das Copolyamid ausgehend von Systemen von Monomeren (I), (II) und (III) erhalten, deren Monomere (II) und (III) unter den folgenden Systemen ausgewählt werden:

- System 1: Monomer (II) AB<sub>2</sub> und Monomer (III) A<sub>3</sub> oder A<sub>4</sub>
- System 2: Monomer (II) A<sub>2</sub>B und Monomer (III) A<sub>3</sub> oder A<sub>4</sub>

[0039] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform verwendet man kein monofunktionelles Monomer zur Ergänzung der Monomeren (I), (II) und (III).

[0040] Um die Polymerisation unter den besten Bedingungen als möglich durchführen zu können, bevorzugt man ganz besonders bei den Monomeren (I), (II) und (III) solche mit einer ausreichenden thermischen Stabilität.

[0041] Gemäß einer vorteilhaften Charakteristik liegt die Fluidität der Copolyamide in geschmolzener Phase, gemessen bei 275°C unter 5 kg Druck, unterhalb von 10 g/10 Minuten.

[0042] Die Erfindung betrifft ebenfalls Zusammensetzungen, die das oben beschriebene Copolyamid umfassen. Die Zusammensetzungen können mindestens ein Polyamid gemäß der Erfindung und gegebenenfalls andere Zusatzstoffe umfassen, wie Hilfsmittel zum Formgießen oder Entformen, Wärmestabilisatoren, Lichtstabilisatoren, Antioxidantien, Flammschutzmittel, Pigmente, Farbstoffe und Gleitmittel. Die Zusammensetzung kann ebenfalls Mittel zur Verbesserung der Schlagfestigkeit und/oder Füllstoffe oder Verstärkungsstoffe umfassen. Man kann hier insbesondere die Glasfasern nennen.

[0043] Die Zusammensetzungen gemäß der Erfindung können ebenfalls als Polymermatrix, zusätzlich zu dem oben beschriebenen Polyamid, andere thermoplastische Materialien umfassen, wie die linearen aliphatischen Polyamide, gegebenenfalls kompatibilisiert, oder beispielsweise aromatische oder semi-aromatische Polyamide.

[0044] Gemäß einer Charakteristik der Erfindung werden die Zusammensetzungen gemäß der Erfindung durch allgemeines Vermischen in einem Ein- oder Doppelschnecken-Extruder von einem Polyamid gemäß der Erfindung mit den verschiedenen Zusatzstoffen, wobei dieses Vermischen im allgemeinen im geschmolzenen Zustand des Polyamids realisiert wird, und anschließende Extrusion der Mischung in Form von Strängen erhalten, die dann in Granulate geschnitten werden. Anschließend können formgegossene Teile durch Schmelzen der oben hergestellten Granulate und Zuführung der Zusammensetzung im geschmolzenen Zustand in geeignete Vorrichtungen zum Formgießen, Spritzgießen oder Extrudieren realisiert werden.

[0045] Die Erfindung hat ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung eines Copolyamids gemäß der Erfindung zum Gegenstand.

[0046] In einer ersten Ausführungsform dieses Herstellungsverfahrens wird eine Mischung von Monomeren mit bestimmten Verhältnissen von jedem Bestandteil realisiert. Die genannte Mischung wird dann unter Bedingungen und gemäß einer Verfahrensweise polymerisiert, die äquivalent ist zu denjenigen, wie sie bei der Herstellung von linearem Polyamid, das eingesetzten bifunktionellen Monomeren entspricht, angewendet werden. Wenn also ε-Caprolactam eingesetzt wird, so wird Wasser zu der Mischung von Monomeren gegeben, um die hydrolytische Öffnung des Caprolactams zu starten.

[0047] Gemäß einer zweiten Ausführungsform der Erfindung wird ein Prepolymer von linearem Polyamid durch Polykondensation von Monomeren (I) hergestellt, um ein Prepolymer mit einem Molekulargewicht zah-

lenmäßig Mn in der Größenordnung von etwa 2000 bis 3000 zu erhalten.

**[0048]** Die Monomeren (II) und (III) werden zu dem linearen Prepolymer gegeben und die Polymerisation wird dann entweder im geschmolzenen Medium oder in fester Phase fortgesetzt. Die Ausführungsform in fester Phase ermöglicht insbesondere Copolyamide unter Verwendung von multifunktionellen Monomeren zu erhalten, die eine thermische Stabilität bei relativ niedrigen Temperaturen, beispielsweise unter 200°C, aufweisen, denn die Temperatur der Nachkondensation in fester Phase wird bei Temperaturen realisiert, die niedriger sind als die der Polymerisation im geschmolzenen Medium.

**[0049]** Die Zugabe der Monomeren (II) und (III) kann im Extruder oder in einem Reaktor realisiert werden, wobei die Nachkondensation in fester Phase unter klassischen und üblichen Bedingungen durchgeführt wird, wie sie bei den linearen Polyamiden angewendet werden.

**[0050]** Gemäß einer anderen Variante dieser Ausführungsform des Verfahrens zur Herstellung eines Copolyamids gemäß der Erfindung werden die Monomeren (II) und (III) mit einem Katalysator zugesetzt, der somit ermöglicht, die direkte Reaktion in dem Extruder zu realisieren. Die geeigneten Katalysatoren sind klassische Katalysatoren, wie sie bei den Reaktionen der Amidierung oder der Polykondensation von Amidfunktionen verwendet werden, beispielsweise Phosphorverbindungen.

**[0051]** Die Erfindung betrifft ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung von neuen Copolyamiden oder neuen Zusammensetzungen durch Extrusion und die durch dieses Verfahren erhaltenen Copolyamide oder Zusammensetzungen. Dieses Verfahren ermöglicht, multifunktionelle Verbindungen unter Bedingungen wie nahe den oben beschriebenen einzusetzen, und es führt zu makromolekularen Verbindungen oder Zusammensetzungen, deren Charakteristiken nahe, wenn nicht gleich denen der oben beschriebenen Copolyamide und Zusammensetzungen sind.

**[0052]** Es wird somit ein Verfahren zur Herstellung eines Copolyamids oder einer ein Copolyamid umfassenden Zusammensetzung vorgeschlagen, das darin besteht, in einer Extrusionsvorrichtung mindestens die drei folgenden Verbindungen zu vermischen:

– Verbindung (I): ein Polyamid, das wiederkehrende Einheiten aufweist, bei denen die Formel (c) die folgende ist:

$$-\text{NH}-\text{R}_3-\text{CO}- \quad (\text{C})$$

- Verbindung (II): Monomer (II) wie oben definiert,
- Verbindung (III): Monomer (III) wie oben definiert,

wobei das Verhältnis  $\alpha$ ,

$$\alpha = \frac{ax + cy}{ax + cy + bx + by}$$

zwischen einschließlich 0,4 und 0,6 liegt,

worin x die Anzahl der Mole von Verbindung (II) und y die Anzahl der Mole von Verbindung (III) darstellen, das Verhältnis  $\beta$ ,

$$\beta = \frac{ax + cy + bx + dy}{(a + c + b + d) * (x + y + z)}$$

unter 1%, vorzugsweise 0,5 liegt,

worin z die Anzahl der Mole von wiederkehrenden Einheiten der Verbindung (I) darstellt, der Rest  $R_1$  ein Kohlenwasserstoff-Rest ist, der gegebenenfalls Heteroatome umfassen kann.

**[0053]** Man definiert z in der folgenden Weise:

$z = m_D/M_D$  worin mit die Masse der verwendeten Verbindung (I) ist und  $M_D$  die Molmasse einer wiederkehrenden Einheit darstellt.

**[0054]** Das Verhältnis

$$\alpha = \frac{ax + cy}{ax + cy + bx + by}$$

liegt vorzugsweise zwischen einschließlich 0,45 und 0,55. In noch mehr bevorzugter Weise beträgt es etwa 0,5.

**[0055]** Das Verhältnis

$$x = \frac{x + y}{x + y + z}$$

liegt vorzugsweise unter 0,5%.

**[0056]** Die Verbindung (!) wird vorzugsweise ausgewählt unter Polyamid 6, Polyamid 11, Polyamid 12, den Mischungen und Copolymeren auf der Basis dieser Polyamide.

**[0057]** Das Verfahren kann das Einbringen von Füllstoffen oder Zusatzstoffen wie den oben erwähnten umfassen. Man kann hier ganz besonders Glasfasern nennen.

**[0058]** Die Copolyamide oder Zusammensetzungen gemäß der Erfindung können bei zahlreichen Anwendungen wie der Herstellung von Formguß- oder Spritzgußteilen eingesetzt werden.

**[0059]** Sie sind insbesondere für die Herstellung von Teilen durch die Technik des Extrusions-Blasens geeignet. Die geringe Fluidität des Copolyamids im geschmolzenen Medium ermöglicht nämlich, Verformungen der Wandungen bei ihrer Extrusion vor der Stufe des Blasens zu begrenzen.

**[0060]** Man kann ebenfalls mit den Copolyamiden der Erfindung Artikel durch Spritzverfahren herstellen. Diese Artikel weisen eindeutig höhere mechanische Eigenschaften auf als die Artikel, die durch Spritzen einer Zusammensetzung auf der Basis von linearem Polyamid der gleichen Fluidität im geschmolzenen Medium erhalten werden.

**[0061]** Weitere Vorteile oder Einzelheiten der Erfindung werden deutlicher im Hinblick auf die folgenden, lediglich als Hinweis angegebenen Beispiele hervortreten.

**[0062]** Man verwendet die folgenden Monomeren:

CL:	Caprolactam
AIA:	5-Amino-isophthalsäure
DAB:	2,5-Diamino-benzoësäure
J3:	Jeffamine T 403, gehandelt von der Firma Huntsman (Kernmonomer Triamin)
T4:	2,2,6,6-Tetra-(β-carboxyethyl)-cyclohexanon (Kernmonomer Tetrasäure).

**[0063]** Man synthetisiert Copolyamide nach einem der zwei folgenden Zyklen:

Zyklus 1

**[0064]** In einem Autoklaven, ausgestattet mit Mitteln zum Erwärmen und zum Rühren, vermischt man 11,3 kg Caprolactam, 300 g Wasser und unterschiedliche Mengen der oben erwähnten Monomeren. Dann erhitzt man 4 Stunden lang, bis ein Druck von 3 bis 6 bar erreicht ist, verringert den Druck innerhalb von zwei Stunden bis auf 0,2 bar. Im inneren Vakuum verringert man den Druck innerhalb von zwei Stunden auf 400 mm Hg und hält diesen Druck 30 bis 60 Minuten lang aufrecht. Dann extrudiert man das erhaltene Polymer unter Druck von Stickstoff (4 bis 6 bar).

Zyklus 2

**[0065]** Polymerisation in einem Autoklaven während 10 Stunden bei atmosphärischem Druck, bei 275°C unter Kreislauf von Stickstoff Die Charakteristiken und Eigenschaften der bewerteten Copolyamide sind die folgenden:

- Fluiditätsindex in geschmolzener Phase (MFI): bewertet nach der Norm ISO 1133 bei 275°C unter 5 kg Druck.
- Relative Viskosität (RV): bewertet in einer Lösung von Schwefelsäure (96%), gemäß der Norm ISO 307.
- Terminale Gruppen NH<sub>2</sub> und COOH: bewertet durch potentiometrische Analyse, ausgedrückt in meq/kg Polymer.
- mechanische Eigenschaften:

- Stoß: Stoßfestigkeit IZOD eingekerbt, gemessen bei 23°C unter einer relativen Feuchte von 50% an trockenem Material, gemäß der Norm ISO 180\1A.
- Dehnungsmodul, Reißfestigkeit: gemessen bei 23°C unter einer relativen Feuchte von 50% an trockenem Material, gemäß der Norm ISO 527.

## Beispiele 1 bis 16

**[0066]** Man synthetisiert verschiedene Copolyamide, deren Charakteristiken in Tabelle I dargestellt sind. Für jedes Copolyamid präzisiert man die Beschaffenheit der verwendeten Monomeren (II) und (III) und die Menge in Molprozent (jeweilige Verhältnisse

$$\frac{x}{x + y + 0,9 \cdot z} \quad \text{und} \quad \frac{y}{x + y + 0,9 \cdot z} \quad ).$$

**[0067]** Das Monomer (I) ist Caprolactam.

Tabelle I

Beispiel	Monomer (II) (Beschaffenheit, Molprozent)	Monomer (III) (Beschaffenheit, Molprozent)	Zyklus
1	DAB; 0,004	T4; 0,001	1
2	DAB; 0,008	T4; 0,002	1
3	DAB; 0,024	T4; 0,006	1
4	DAB; 0,04	T4; 0,01	1
5	DAB; 0,12	T4; 0,03	1
6	DAB; 0,16	T4; 0,04	1
7	AIA; 0,1125	J3; 0,0375	1
8	DAB; 0,075	AIA; 0,075	1
9 (Vergleich)	/	/	1
10 (Vergleich)	AIA; 0,15	/	1
11 (Vergleich)	DAB; 0,15	/	1
12 (Vergleich)	/	/	2
13	AIA; 0,15	/	2
14	AIA; 0,1125	J3; 0,0375	2
15 (Vergleich)	DAB; 0,15	/	2
16	DAB; 0,12	T4; 0,03	2

**[0068]** Die Charakteristiken und Eigenschaften sind in der Tabelle II aufgeführt.

Tabelle II

Beispiel	MFI (g/10 min)	VR	NH <sub>2</sub> (meq/kg)	COOH (meq/kg)
1	30	3,45	37,1	37,9
2	27	3,49	36,8	37,3
3	19	3,58	34,4	35,5
4	12	3,78	32,7	34,6
5	6	4,22	29,3	31,7
6	<3,5	>4,3*	27,2	29,9
7	8,5	3,87	33,1	29,5
8	10,5	3,97	30,8	32,8
9	34	3,21	42,4	41,4
10	22	3,41	22,7	45,5
11	18	3,5	51,3	24,2
12	15	3,89	30,9	31,9
13	4,5	4,55	27	54
14	2,1	5,46	25,5	21
15	5,2	4,72	34,8	19,7
16	1,7	5,73	22,5	20,6

[0069] Die mechanischen Eigenschaften von einigen Polymeren sind in der Tabelle III aufgeführt.

Tabelle III

Polymer	Stoß (kJ/m <sup>2</sup> )	Modul (N/mm <sup>2</sup> )	Dehnung (%)	Reißfestig- keit (N/mm <sup>2</sup> )
Beispiel 9	5,2	2610	70	46,2
PA 6 VR 4	5,7	2780	90	46,7
Beispiel 10	4,9	2638	85	49,1
Beispiel 1	5,5	2990	71	47
Beispiel 5	5,7	2990	90	48

## Beispiel 17

[0070] Man führt eine Nachkondensation in fester Phase bei 175°C unter Stickstoff durch, und zwar an jeweils einem Copolyamid gemäß Beispiel 1 und einem linearen Polyamid 6 gemäß Beispiel 9. Alle zwei Stunden mißt man die relative Viskosität der Polymeren. Die Kurven, welche die Entwicklung zeigen, sind in [Fig. 1](#) dargestellt, mit einer Ordinate der Zeit in Stunden und einer Abszisse der relativen Viskosität.

[0071] Man beobachtet, daß die relative Viskosität für die Copolyamide gemäß der Erfindung nicht voneinander abweicht. Die Molekularmasse der Copolyamide gemäß der Erfindung ist somit leicht zu kontrollieren.

## Beispiel 18

[0072] Man bewertet die rheologischen Eigenschaften der verschiedenen Polyamide und Copolyamide bei unterschiedlichen Scherkräften. Dafür verwendet man ein Kapillar-Rheometer GOETTFRERT WinRHEO V 3,22 bei einer Temperatur von 250°C und Drücken von 65 bis 1200 bar. Diese Messungen werden jeweils an den folgenden Polymeren durchgeführt:

- Copolyamid gemäß Beispiel 5
- Polyamid 6 mit einer relativen Viskosität 4 (PA 6 VR 4)
- Polyamid 6 mit einer relativen Viskosität 5 (PA 6 VR 5)

[0073] Die Kurven, welche die Viskosität in geschmolzener Phase (Pa·s) in Abhängigkeit von der Scherkraft (s<sup>-1</sup>) darstellen, sind in [Fig. 2](#) aufgeführt.

[0074] Man beobachtet, daß die Differenz des rheologischen Verhaltens zwischen einem Copolyamid gemäß der Erfindung und einem linearen Polyamid bei geringer Scherkraft ausgeprägter ist als bei starker Scherkraft. Dies macht die Copolyamide gemäß der Erfindung besonders interessant, insbesondere für Extrusionsverfahren. Sie weisen eine gute Verarbeitbarkeit in einem Extruder (starke Scherkraft) auf sowie eine hohe Viskosität bei geringer Scherkraft nach der Extrusion für die Operation des Blasens.

## Beispiel 20

[0075] Man stellt Flaschen durch Extrusions-Blasen mit Hilfe einer Apparatur COMEC MS 1000 unter den folgenden Bedingungen her:

- Profil der Temperatur im Extruder (°C): 220; 230; 235; 235; 240; 240; 240; 235
- Druck: 200 bar
- Schnecken: 40 Umdr./min
- Blasdruck: 4 bar
- Blaszeit: 8 Sekunden
- Zykluszeit: 16 Sekunden
- verwendetes Polymer: Beispiel 5

[0076] Das Gewicht der erhaltenen Flaschen beträgt 115 ± 10 Gramm. Die Wandungen besitzen eine konstante und regelmäßige Stärke mit einem ausgezeichneten Aussehen der Oberfläche.

## Patentansprüche

1. Copolyamid, umfassend makromolekulare Struktureinheiten, die von den folgenden Monomeren stammen:

- (I) mindestens einem difunktionellen Monomer, dargestellt durch die Abkürzung AB
- (II) mindestens einem multifunktionellen Monomer, dargestellt durch die Abkürzung  $A_aB_b$ , worin A eine Carbonsäurefunktion und B eine Aminfunktion darstellen, wobei a und b Zahlen sind, die den folgenden Beziehungen entsprechen:

- $a \geq 1$
- $b \geq 1$
- $a + b \geq 3$

- (III) mindestens einem multifunktionellen Monomer, dargestellt durch die Abkürzung  $A_cB_d$ , worin A eine Carbonsäurefunktion und B eine Aminfunktion darstellen, wobei c und d Zahlen sind, die den folgenden Beziehungen entsprechen:

- $c \geq 0$
- $d \geq 0$
- $c + d \geq 2$ , wobei das Paar (c, d) von dem Paar (1,1) unterschiedlich ist
- die Monomere (II) und (III) werden in der Weise ausgewählt, daß  $-d > c$  ist, wenn  $a > b$  ist
- $d < c$  ist, wenn  $a < b$  ist
- das Verhältnis

$$\frac{ax + cy}{ax + cy + bx + by}$$

liegt zwischen einschließlich 0,4 und 0,6,  
worin x die Anzahl der Mole von Monomer (II) und y die Anzahl der Mole von Monomer (III) darstellen,  
- das Verhältnis

$$\frac{ax + cy + bx + dy}{(a + c + b + d) * (x + y + 0,9z)}$$

liegt unter 0,05,  
worin z die Anzahl der Mole von Monomer (I) darstellt.

2. Copolyamid nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis

$$\frac{ax + cy + bx + dy}{(a + c + b + d) * (x + y + 0,9z)}$$

unter 0,01 liegt, worin z die Anzahl der Mole von Monomer (I) darstellt.

3. Copolyamid nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis

$$\frac{ax + cy + bx + dy}{(a + c + b + d) * (x + y + 0,9z)}$$

unter 0,002 liegt.

4. Copolyamid nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis

$$x = \frac{x + y}{x + y + 0,9z}$$

unter 0,25% beträgt.

5. Copolyamid nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Ganzen a, b, c, d in der Weise ausgewählt werden, daß eine der Reihen der folgenden Beziehungen

- $a > b$ ,  $c = 0$ ,  $d \geq 3$
  - $a < b$ ,  $d = 0$ ,  $c \geq 3$
- erfüllt ist.

6. Copolyamid nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß  $a = 1$ ,  $b = 2$ ,  $c = 4$ ,  $d = 0$  sind.

7. Copolyamid nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Fluiditätsindex in geschmolzener Phase, gemessen bei 275°C unter einer Last von 5 kg, unter 10 g/10 Minuten beträgt.

8. Copolyamid nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Monomer (I) ein Lactam, eine Aminosäure oder eine Mischung dieser Verbindungen ist.

9. Copolyamid nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Monomer (I) unter Caprolactam, Aminocapronsäure und ihren Mischungen ausgewählt wird.

10. Copolyamid nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Monomer (II) durch die folgende Formel (b) dargestellt wird:  $(XR_1)-R-(R_2Y)_n$ , in der

– n eine ganze Zahl von über oder gleich 2 darstellt, vorzugsweise zwischen einschließlich 2 und 10 (Grenzwerte eingeschlossen) und vorzugsweise gleich 2,

–  $R_1, R_2$  gleich oder verschieden sein können und eine kovalente Bindung, einen aliphatischen, arylaliphatischen, aromatischen oder alkylaromatischen Kohlenwasserstoff-Rest darstellen,

– R einen linearen oder verzweigten aliphatischen Rest, einen substituierten oder unsubstituierten cycloaliphatischen Rest, einen substituierten oder unsubstituierten aromatischen Rest, der mehrere aromatische Kerne und/oder Heteroketone umfassen kann, darstellt,

– X die Aminfunktion oder Aminsalz oder die Funktion Säure, Ester, Säurehalogenid oder Amid darstellt,

– Y die Aminfunktion oder Aminsalz darstellt, wenn X eine Funktion Säure, Ester, Säurehalogenid oder Amid darstellt, und eine Funktion Säure, Ester, Säurehalogenid oder Amid darstellt, wenn Y eine Aminfunktion oder Aminsalz darstellt.

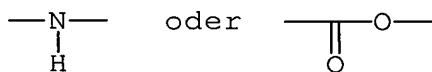
11. Copolyamid nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Monomer (III) durch die folgende Formel (a) dargestellt wird:



in der

– C eine kovalente Bindung oder einen aliphatischen Kohlenwasserstoff-Rest darstellt, der Heteroatome umfassen kann und 1 bis 20 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthält,

– X ein Rest



ist,

–  $R_4$  einen linearen oder cyclischen, aromatischen oder aliphatischen Kohlenwasserstoff-Rest darstellt, der mindestens zwei Kohlenstoffatome umfaßt und Heteroatome umfassen kann,

– m eine ganze Zahl zwischen einschließlich 3 und 8 ist, Grenzwerte eingeschlossen.

12. Copolyamid nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die multifunktionelle Verbindung unter 2,2,6,6-Tetra-(β-carboxyethyl)-cyclohexanon, Trimesinsäure, 2,4,6-Tri-(aminocapronsäure)-1,3,5-triazin, 4-Aminoethyl-1,8-octandiamin ausgewählt wird.

13. Copolyamid nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es durch Vermischen in einer Extrusionsvorrichtung von mindestens den folgenden drei Verbindungen erhalten wird:

– Verbindung (I): einem Polyamid, das wiederkehrende Einheiten aufweist, bei dem die Formel (c) die folgende ist:



– Verbindung (II): Monomer (II) wie oben definiert,

– Verbindung (III): Monomer (III) wie oben definiert,

wobei das Verhältnis  $\alpha$ ,

$$\alpha = \frac{ax + cy}{ax + cy + bx + dy}$$

zwischen einschließlich 0,4 und 0,6 liegt, worin x die Anzahl der Mole von Monomer (II) und y die Anzahl der Mole von Monomer (III) darstellen,  
das Verhältnis  $\beta$ ,

$$\beta = \frac{ax + cy + bx + dy}{(a + c + b + d) * (x + y + z)}$$

unter 1 liegt, vorzugsweise 0,5%,  
worin z die Anzahl der Mole von wiederkehrenden Einheiten der Verbindung (I) darstellt und der Rest R<sub>1</sub> ein Kohlenwasserstoff-Rest ist, der gegebenenfalls Heteroatome umfaßt.

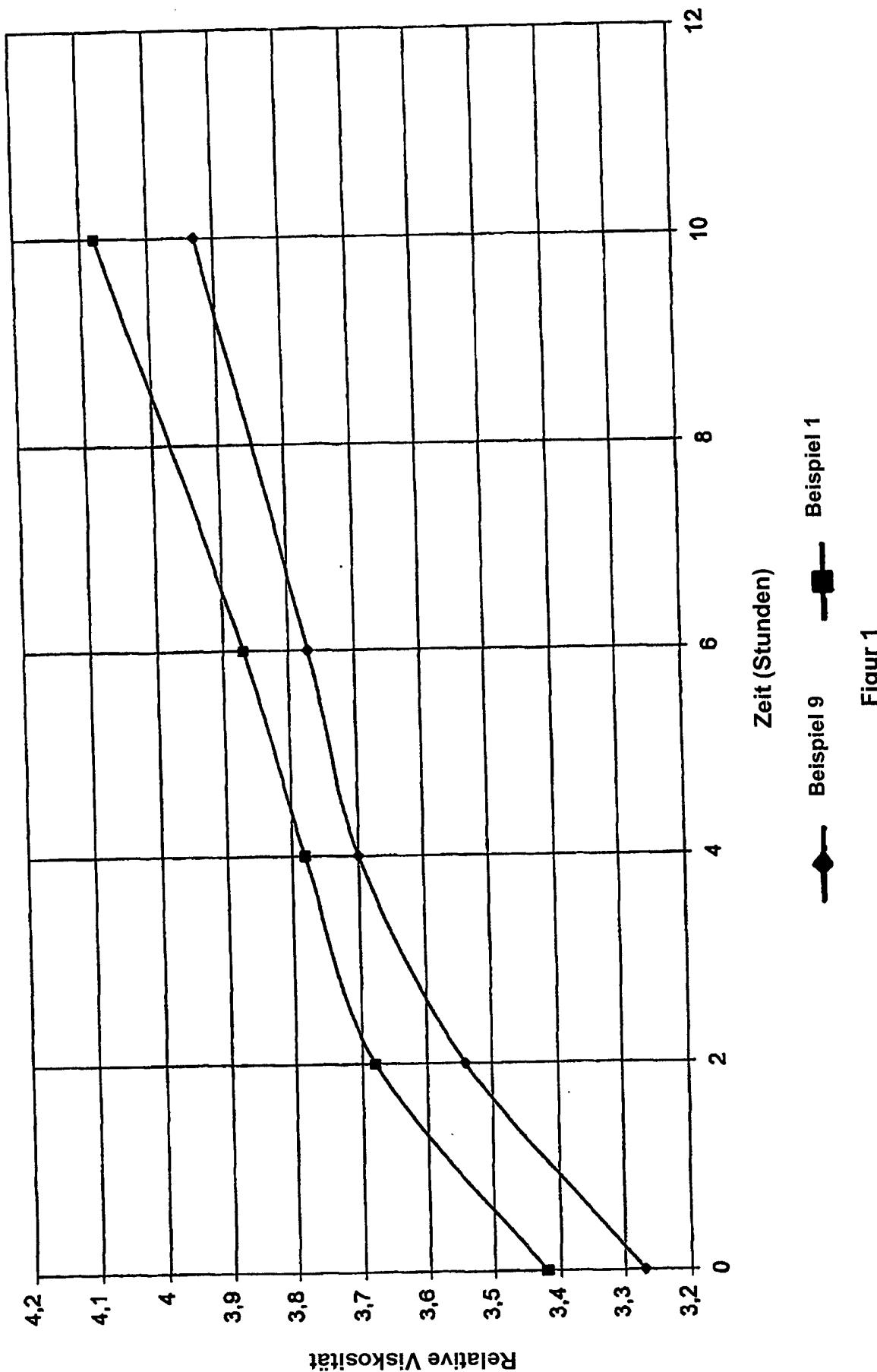
14. Zusammensetzung, umfassend eine Copolyamid-Matrix und einen verstärkenden Füllstoff, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrix aus einem Copolyamid nach irgendeinem der vorstehenden Ansprüche besteht.

15. Fäden, Fasern und Filamente, gegossene und gespritzte Artikel, Filme, bestehend aus einem Copolyamid oder einer Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche.

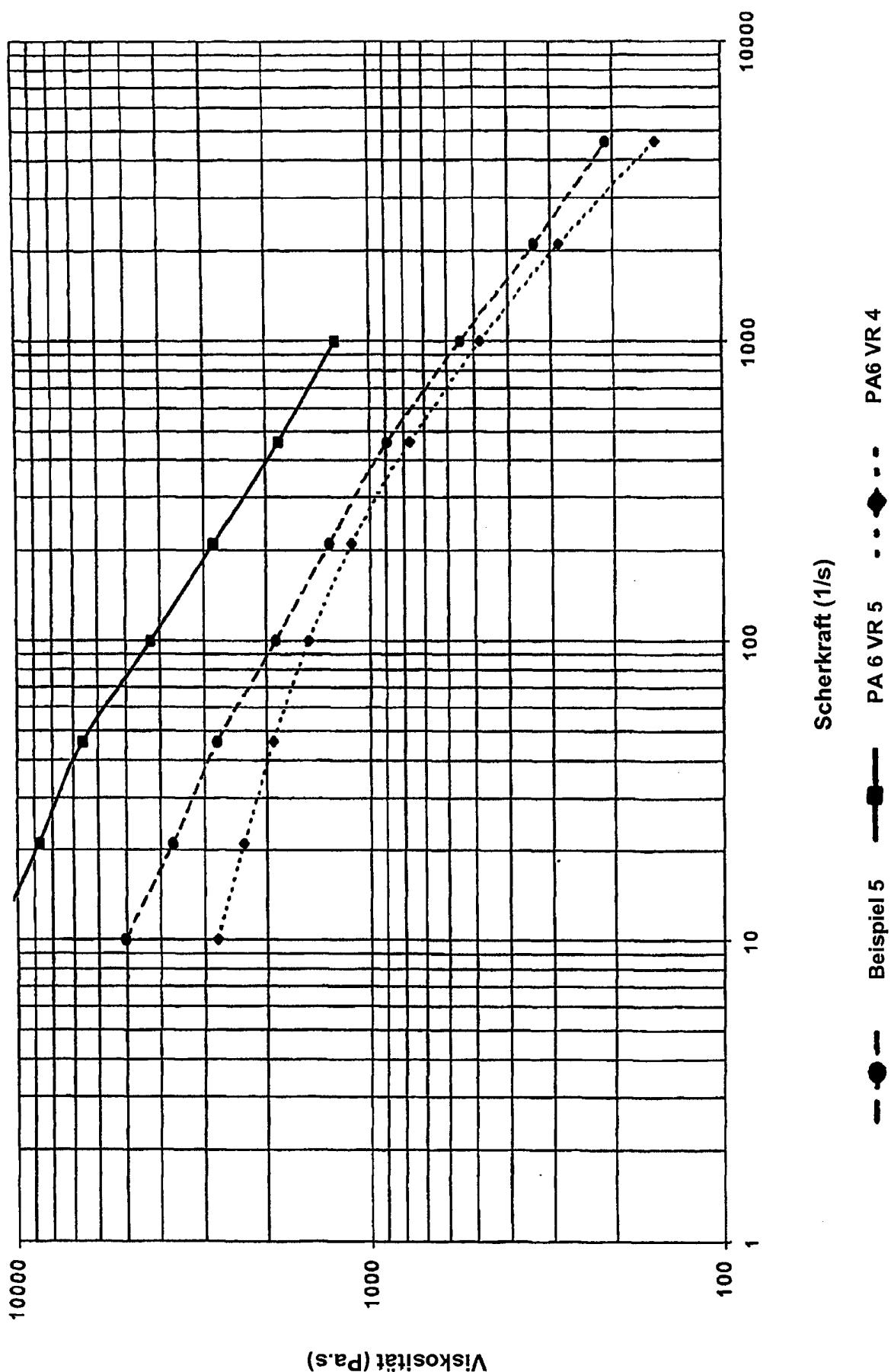
16. Artikel, erhalten durch Extrusions-Blasen von einem Polyamid oder einer Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

## Anhängende Zeichnungen



Figur 1



Figur 2