



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 601 12 308 T2 2006.01.12

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 313 793 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 601 12 308.5

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/EP01/09110

(96) Europäisches Aktenzeichen: 01 962 913.8

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 02/012371

(86) PCT-Anmeldetag: 07.08.2001

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 14.02.2002

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 28.05.2003

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 27.07.2005

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 12.01.2006

(51) Int Cl.⁸: C08G 69/00 (2006.01)

C08G 69/02 (2006.01)

C08G 69/04 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

0010485 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

(72) Erfinder:

DI SILVESTRO, Giuseppe, 20030 Lentate Sul
Seveso, IT; SPERONI, Franco, I-20020 Ceriano
Laghetto (MI), 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 DIESER COPOLYAMIDE

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] Bei zahlreichen Anwendungen setzt man geformte thermoplastische Polyamide ein. Man nennt als Beispiele Fäden, Fasern und Filamente, wobei diese Artikel durch Formgießen, Spritzgießen oder Extrusion erhalten werden. Bei einigen Anwendungen oder bei einigen Verfahren zur Formgebung bevorzugt man jedoch, Polyamide mit in geschmolzener Phase hoher Viskosität zu verwenden. Dies ist beispielsweise der Fall bei Fasern aus Polyamid, die für die Herstellung von Filzen von Papiermaschinen verwendet werden. Das ist beispielsweise ebenfalls der Fall bei den Verfahren zur Formgebung von Artikeln durch Extrusions-Blasen. Bei der Formgebung dieses letzteren Verfahrens 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 oder die Stoßfestigkeit sollen nicht mehr oder nur gering beeinträchtigt werden.

[0003] Es sind bereits mehrere Lösungen bekannt, um Polyamide mit hoher Viskosität zu erhalten. Eine erste Lösung besteht darin, eine Nach-Kondensation an den linearen Polyamiden in fester Phase vorzunehmen. Die Zeiten der Nach-Kondensation sind beträchtlich, was bedeutende Produktionskosten nach sich zieht.

[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 umfaßt, die Amidbindungen von unterschiedlicher Beschaffenheit und ergänzend zu den vorstehenden bilden. Diese Copolyamide weisen bei einer identischen Dauer der Polykondensation in geschmolzener Phase eine höhere Viskosität in geschmolzener Phase auf als die linearen Polyamide.

[0005] Jedoch weisen die in dem vorliegenden Dokument beschriebenen Copolyamide eine Viskosität auf, die man versucht noch weiter zu verbessern. Ein weiterer Gegenstand ist das Erreichen von äquivalenten Viskositäten mit weniger hohen und/oder kontrollierten Zykluszeiten der Polymerisation.

[0006] Auf dem technischen Gebiet der Polyamide, erhalten ausgehend von Monomeren, die mindestens ein multifunktionelles Monomer umfassen, kennt man ebenfalls das Dokument WO 00/35992. Dieses Dokument beschreibt Copolyamide, erhalten ausgehend von einer Mischung von Monomeren, die umfaßt: ein Monomer AB, ein Monomer A_v , worin $v \geq 3$ ist, ein Monomer B_w , worin $w \geq 2$ ist, wobei A und B Säure- oder Aminfunktionen sind und zwar solche, die fähig sind, untereinander Amid-Struktureinheiten zu bilden. Das Dokument gibt an, daß es nicht möglich ist Polymere zu erhalten, die frei von Gel sind, und nur dann, wenn die Anzahl der Funktionen der Monomeren und die verwendete Menge von jedem Monomer in der Weise ausgewählt werden, daß eine mathematische Beziehung erfüllt ist, die einen Bereich von genügend eingeschränkten Verhältnissen definiert. Es ist beschrieben, daß es eine Bildung von Gelen außerhalb des Bereiches gibt. Ohne Einzelheiten der Formel zu betrachten, kann man in Erwägung ziehen, daß diese Dokument lehrt, daß die Monomeren A_v und B_w und ihre Verhältnisse in der Weise ausgewählt werden sollen, daß die Menge an Funktionen von diesen zwei, durch die Monomeren eingebrachten Typen stark im Ungleichgewicht steht. Dieses Dokument beschreibt nicht die Eigenschaften der erhaltenen Materialien, so daß es schwierig ist, die Bedeutung lediglich bei seinem Lesen einzuschätzen.

[0007] Die vorliegende Erfindung hat zum Gegenstand, neue Copolyamide vorzuschlagen, die von Gel frei sind, und ganz besonders Copolyamide, die ausgehend von multifunktionellen Monomeren erhalten werden, die ihrerseits in der Weise vorliegen, daß die Mengen an Funktionen von jedem Typ in etwa ausgeglichen sind. Die neuen Copolyamide weisen insbesondere eine höhere Viskosität in geschmolzener Phase auf als die in dem Dokument WO 99/03909 beschriebenen, oder werden bei gleicher Viskosität durch kürzere Polymerisationszyklen erhalten.

[0008] Zu diesem Zweck schlägt die Erfindung ein Copolyamid vor, umfassend makromolekulare Struktureinheiten, die von mindestens den folgenden Monomeren stammen:

- (I) mindestens einem difunktionellen Monomer, dargestellt durch die Abkürzung AB,
- (II) mindestens einem multifunktionellen Monomer, dargestellt durch die Abkürzung A_a , worin A eine Funktion vom Typ Carbonsäure bedeutet,
- (III) mindestens einem multifunktionellen Monomer, dargestellt durch die Abkürzung B_b , worin B eine Funktion vom Typ Amin bedeutet,

- wobei die Funktionen A und B fähig sind, untereinander zu reagieren, um eine Struktureinheit Amid zu bilden,
- a und b sind Zahlen, die den folgenden Beziehungen entsprechen:
 - $a \geq 2$
 - $b \geq 2$
 - $a \geq 3$, wenn $b = 2$ ist
 - $b \geq 3$, wenn $a = 2$ ist,
 - das Verhältnis

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

beträgt zwischen 0,4 und 0,6, worin x die Anzahl von Molen an Monomer (II) und y die Anzahl von Molen an Monomer (III) darstellen,

- das Verhältnis

$$\frac{ax + by}{(a + b) * (x + y + 0,9z)}$$

beträgt unter 0,12%, worin z die Anzahl von Molen an Monomer (I) darstellt;

wobei das Copolyamid keine Struktureinheiten umfaßt, die von einem monofunktionellen Monomer stammen.

[0009] Unter multifunktionellem Monomer versteht man ein Monomer, das mindestens zwei reaktive Funktionen umfaßt.

[0010] In der vorliegenden Anmeldung verwendet man die Abkürzungen (AB, A_a, B_b) zur Bezeichnung von organischen oder organometallischen Molekülen, die als Monomere dienen. Die Monomeren sind Moleküle, die reaktive Funktionen vom Typ Säure A oder vom Typ Amin B aufweisen und die fähig sind, untereinander Amidbindungen zu bilden. Die Funktionen vom Typ Säure werden vorteilhafterweise ausgewählt unter den Funktionen Carbonsäure, Säurehalogenid, Ester. Die Funktionen vom Typ Amin werden vorteilhafterweise ausgewählt unter den Aminen, vorzugsweise den primären Aminen, und den Salzen von Aminen.

[0011] Die Anzahl der Funktionen von jedem Typ wird bei den verschiedenen Monomeren durch die Buchstaben a, b dargestellt. Die Monomeren (I) umfassen eine Funktion von jedem Typ.

[0012] Die Monomeren (II) und (III) umfassen mindestens zwei Funktionen, vorzugsweise höchstens 10. Die Anzahl der Funktionen für jedes (jeweils a und b) wird vorzugsweise unter 3, 4, 5 und 6 ausgewählt. Wenn außerdem eines der Monomeren (II) oder (III) zwei Funktionen umfaßt, so umfaßt das andere mindestens drei.

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

[0014] Das Verhältnis α ,

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

beträgt zwischen 0,4 und 0,6, vorzugsweise zwischen 0,45 und 0,55. Es ist noch mehr vorzuziehen, daß es etwa 0,5 beträgt. Diese Bedingung bedeutet soviel wie zu beschreiben, daß die Anzahl der Funktionen vom Typ Amin und die Anzahl der Funktionen vom Typ Säure der Monomeren (II) und (III), die zur Herstellung des Polymers verwendet werden, relativ ist, sogar etwa völlig ausgeglichen.

[0015] Gemäß einem weiteren Merkmal der Erfindung beträgt das Verhältnis β ,

$$\beta = \frac{ax + by}{(a + b) * (x + y + 0,9 * z)}$$

unter 0,12% und vorzugsweise unterhalb oder gleich 0,1%. Die Verwendung der Monomeren (II) und (III) in größeren Mengen kann zu vernetzten Copolyamiden führen.

[0016] Als Hinweis und ohne jede Einschränkung der Erfindung berücksichtigt der Faktor 0,9, angewandt bei der Anzahl von Molen z des Monomers vom Typ AB, daß die Monomeren (I) im allgemeinen nicht vollständig reagieren. Das obengenannte Verhältnis ist somit nahe einem Verhältnis zwischen der Anzahl von Molen an den Monomeren (II) und (III) und der Anzahl von Molen von wiederkehren Einheiten in dem Polyamid.

[0017] Gemäß einem weiteren Merkmal der Erfindung beträgt das Verhältnis X,

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

unter 0,2%.

[0018] Die Monomeren (II) und die Monomeren (III) können jeweils aus einer Mischung von mehreren Monomeren A_{ai} und B_{bj} bestehen, worin a_i und b_j den weiter oben bei a, b definierten Bedingungen entsprechen, gegebenenfalls mit Ausnahme bei der Berechnung der Verhältnisse α , β und X, unter denen man versteht:

- $\alpha x = \sum a_i x_i$ für die Berechnung von α und β
- $\beta y = \sum b_j y_j$ für die Berechnung von α und β
- $x = \sum x_i$ für die Berechnung von β und X
- $y = \sum y_j$ für die Berechnung von β und X

worin

- a_i die Anzahl an Funktionen vom Typ Säure eines Monomers (II) Referenz i darstellt,
- b_j die Anzahl an Funktionen vom Typ Säure 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.

[0019] Die Monomeren (I) werden vorteilhafterweise ausgewählt unter

- ϵ -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.

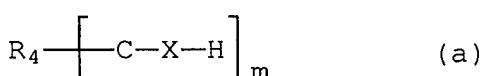
[0020] Im allgemeinen können die Monomeren (I) solche Monomeren sein, wie sie für die Herstellung von linearen thermoplastischen Polyamiden verwendet werden. So kann man die ω -Aminoalkan-Verbindungen nennen, die eine Kohlenwasserstoff-Kette mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen umfassen, oder die Lactame, die von diesen Säuren abgeleitet sind wie ϵ -Caprolactam. Man kann ebenfalls Mischungen von Monomeren verwenden, die der Abkürzung AB entsprechen, vorzugsweise ausgewählt unter den oben vorgeschlagenen Monomeren.

[0021] Die Monomeren (II) und (III) sind multifunktionelle Monomeren, bei denen alle reaktiven Funktionen identisch sind. Die reaktiven Funktionen des Monomers (II) sind zu den reaktiven Funktionen des Monomers (III) unterschiedlich, wobei alle beide fähig sind, untereinander Struktureinheiten Amid zu bilden. Die multifunktionellen Monomeren, bei denen alle Funktionen identisch sind, werden oft als "Kern-Monomere" bezeichnet.

[0022] Eine erste Kategorie von Verbindungen, die als Monomere (II) und/oder (III) geeignet sind, besteht aus Molekülen oder Makromolekülen, 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.

[0023] Eine zweite Kategorie von Verbindungen, die als Monomere (II) und/oder (III) geeignet sind, besteht aus Verbindungen, die unter den nachstehend angegebenen ausgewählt werden können.

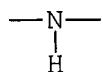
[0024] Es werden die multifunktionellen Verbindungen genannt, ausgewählt unter den Verbindungen der Formel (a)



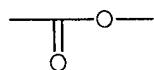
in der

- C eine kovalente Bindung oder ein aliphatischer Kohlenwasserstoff-Rest ist, der Heteroatome umfassen kann und 1 bis 20 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatome umfaßt,

– X ein Rest



ist, wenn es sich um ein Monomer (III) handelt, oder ein Rest

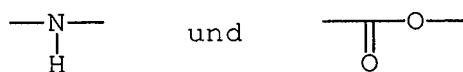


ist, wenn es sich um ein Monomer (II) handelt,

– R_4 ein linearer oder cyclischer, aromatischer oder aliphatischer Kohlenwasserstoff-Rest ist, der mindestens zwei Kohlenstoffatome umfaßt und Heteroatome umfassen kann,

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

[0025] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung umfassen die Monomeren (II) und (III) jeweils mindestens reaktive Funktionen. In diesem Fall werden die Monomeren (II) und (III) vorteilhafterweise ausgewählt unter den oben durch die Formel (a) dargestellten Monomeren, worin X für die Monomeren (III) und (II) jeweils einen Rest



bedeutet.

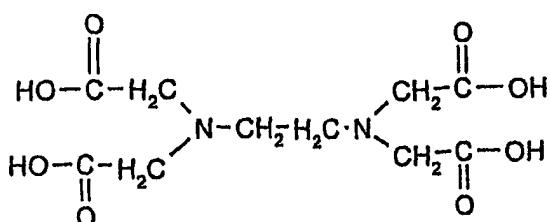
[0026] Gemäß einer weiteren bevorzugten Charakteristik ist der Rest R_4 entweder ein cycloaliphatischer Rest wie der tetravalente Rest Cyclohexanonyl oder ein Rest 1,1,1-Triyl-propan, 1,2,3-Triylpropan.

[0027] 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.

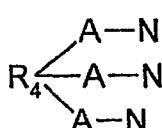
[0028] Der Rest A ist vorzugsweise ein methylenischer oder polymethylenischer Rest wie die Reste Ethyl, Propyl, Butyl oder ein polyoxyalkylenischer Rest wie der Rest Polyoxyethylen.

[0029] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt die Zahl m über oder gleich 3 und vorteilhafterweise gleich 3 oder 4. Die reaktive Funktion der multifunktionalen Verbindung, dargestellt durch das Symbol X-H, ist eine Funktion, die fähig ist, eine Amidfunktion zu bilden.

[0030] Als Beispiel für polyfunktionelle Verbindungen der Formel (a) kann man 2,2,6,6-Tetra-(β -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

- R_4 einen Rest 1,1,1-Triyl-propan oder 1,2,3-Triyl-propan darstellt,
- A ein polyoxyethylenischer Rest ist.

[0031] 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.

[0032] 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.

[0033] Man kann ebenfalls die Dendrimeren der Formel (II) nennen:



in der

R ein Wasserstoffatom oder eine Gruppe $-(CH_2)_n-NR_2^1$ ist, worin

R^1 ein Wasserstoffatom oder eine Gruppe $-(CH_2)_n-NR_2^2$ ist, worin

R^2 ein Wasserstoffatom oder eine Gruppe $-(CH_2)_n-NR_2^3$ ist, worin

R^3 ein Wasserstoffatom oder eine Gruppe $-(CH_2)_n-NH_2$ ist,

n ein Ganzes zwischen 2 und 6 ist,

x ein Ganzes zwischen 2 und 14 ist.

[0034] n ist vorzugsweise ein Ganzes gleich 3 oder 4, insbesondere 3 und x ist vorzugsweise ein Ganzes zwischen 2 und 6, vorzugsweise zwischen 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 $-(CH_2)_n-NH_2$.

[0035] Man 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'-Biphenyltetracarbonsäure, 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-Pyridin-tricarbonsäure, die 3,5,3',5'-Bipyridyl-tetracarbonsäure, die 3,5,3',5'-Benzophenon-tetracarbonsäure, die 1,3,6,8-Aridin-tetracarbonsäure, und noch ganz besonders die Trimesinsäure und die 1,2,4,5-Benzol-tetracarbonsäure.

[0036] 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.

[0037] Man kann ganz besonders das 2,4,6-Triaminocapronsäure-1,3,5-triazin (TACT) nennen.

[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) A_3 und Monomer (III) B_3
- System 2: Monomer (II) A_4 und Monomer (III) B_3
- System 3: Monomer (II) A_3 und Monomer (III) B_4
- System 4: Monomer (II) A_4 und Monomer (III) B_4
- System 5: Monomer (II) A_3 und Monomer (III) B_6
- System 6: Monomer (II) A_4 und Monomer (III) B_6

[0039] Man verwendet 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 Stabili-

tät.

[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, Flammenschutzmittel, 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 zahlenmäßig 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] 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.

[0051] 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:

-[NH-R₁-CO]- (c)

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

wobei

das Verhältnis

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

zwischen 0,4 und 0,6 beträgt, worin x die Anzahl von Molen an der Verbindung (II) und y die Anzahl von Molen an der Verbindung (III) darstellen, und das Verhältnis

$$\frac{ax + by}{(a + b) * (x + y + z)}$$

unter 0,3%, vorzugsweise 0,2% beträgt, worin z die Anzahl von Molen an wiederkehrenden Einheiten der Verbindung (I) darstellt und der Rest R₁ ein Kohlenwasserstoff-Rest ist, der gegebenenfalls Heteroatome umfaßt.

[0052] Man definiert z in der folgenden Weise:

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

[0053] Das Verhältnis

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

beträgt vorzugsweise zwischen 0,45 und 0,55. Es ist noch mehr vorzuziehen, daß es etwa 0,5 beträgt.

[0054] Das Verhältnis

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

beträgt vorzugsweise unter 0,4%.

[0055] Die Verbindung (I) wird vorzugsweise ausgewählt unter Polyamid 6, Polyamid 11, Polyamid 12, den Mischungen und Copolymeren auf der Basis dieser Polyamide.

[0056] Das Verfahren kann das Einbringen von Füllstoffen oder Zusatzstoffen wie den oben erwähnten umfassen. Man kann hier ganz besonders Glasfasern nennen.

[0057] Die Copolyamide oder Zusammensetzungen gemäß der Erfindung können bei zahlreichen Anwendungen wie der Herstellung von Formguß- oder Spritzgußteilen eingesetzt werden.

[0058] 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.

[0059] 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.

[0060] Weitere Vorteile oder Einzelheiten der Erfindung werden deutlicher im Hinblick auf die folgenden, lediglich als Hinweis angegebenen Beispiele hervortreten.

[0061] Man verwendet die folgenden Monomeren:

- CL: Mischung von Caprolactam und 6-Aminocapronsäure (5 Gew.-%)
- J3: Jeffamine T 403, gehandelt von der Firma Huntsman (Kernmonomer Triamin)
- T4: 2,2,6,6-Tetra-(β -carboxyethyl)-cyclohexanon (Kernmonomer Tetrasäure).

[0062] Die Copolyamide werden nach dem folgenden Zyklus synthetisiert:

Zyklus:

[0063] Polymerisation in einem Autoklaven während 5 Stunden bei atmosphärischem Druck und bei 275°C unter Kreislauf von Stickstoff.

[0064] Die Charakteristiken und die Eigenschaften der bewerteten Copolyamide sind die folgenden:

- Fluiditätsindex in geschmolzener Phase (MFI): ermittelt nach der Norm ISO 1133 bei 275°C unter 5 kg oder 375 g Druck;
- Relative Viskosität (RV) ermittelt in einer Lösung von Schwefelsäure (96%) gemäß der Norm ISO 307;
- Endgruppen NH₂ und COOH: ermittelt durch potentiometrische Analyse in einer Lösung zu 2,5 Gew.-% TFE (Trifluorethanol) bei Umgebungstemperatur. Ausgedrückt in meq/kg Polymer;
- Vernetzung: ermittelt nach Auflösung in TFE.

Beispiele 1 bis 8

[0065] 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

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

Das verwendete Monomer (I) ist die Mischung CL.

Tabelle I

Beispiel	Monomer (II) Beschaffenheit Mol-%	Monomer (III) Beschaffenheit Mol-%
1	/	/
2	T4; 0,5	/
3	/	J3; 0,5
4	T4; 0,215	J3; 0,285
5	T4; 0,1075	J3; 0,1475
6	T4; 0,0645	J3; 0,0855
7	T4; 0,043	J3; 0,057
8	T4; 0,0215	J3; 0,0285

[0066] Die Charakteristiken und Eigenschaften sind in der Tabelle II dargestellt.

Tabelle II

Beispiel	MFI (g/10 min)	Gewicht für die Messung von MFI (g)	VR	NH ₂ (meq/kg)	COOH (meq/kg)	Vernetzung
1	4	325	3,21	42,4	41,4	nein
2	55	325	2,05	20	174	nein
3	30	325	2,23	114	29,5	nein
4	<0,1	5000	3,05	unlöslich	unlöslich	ja
5	<0,1	5000	3,13	unlöslich	unlöslich	ja
6	0,22	5000	3,63	32,8	25,8	nein
7	0,8	5000	3,75	28,6	33,2	nein
8	4,5	5000	3,86	33,2	24,2	nein

Beispiel 9

[0067] Man bewertet die rheologischen Eigenschaften der verschiedenen polyamide und Copolyamide bei

unterschiedlichen Scherkräften. Dazu verwendet man ein Kapillar-Rheometer GOETTFERT WinRHEO V 3,22 bei einer Temperatur von 270°C und Drücken von 65 bis 1200 bar. Diese Messungen werden jeweils an den folgenden Polymeren durchgeführt

- Copolyamid gemäß Beispiel 7
- Copolyamid gemäß Beispiel 8
- Polyamid von Beispiel 1

[0068] Die Kurven, welche die Viskosität in geschmolzener Phase (Pa·s) in Abhängigkeit von der Scherkraft (s⁻¹) zeigen, sind in [Fig. 1](#) dargestellt.

[0069] Man beobachtet, daß der Unterschied des rheologischen Verhaltens zwischen einem Copolyamid gemäß der Erfindung und einem linearen Polyamid bei geringer Scherkraft ausgeprägter ist als bei hoher Scherkraft. Dies macht die Copolyamide gemäß der Erfindung besonders interessant, insbesondere für Extrusionsverfahren. Sie zeigen eine gute Verarbeitbarkeit in einem Extruder (hohe Scherkraft) sowie eine hohe Viskosität bei geringer Scherkraft nach der Extrusion für den Arbeitsgang des Blasens.

Patentansprüche

1. Copolyamide, umfassend makromolekulare Struktureinheiten, die von mindestens den folgenden Monomeren stammen:
 - (I) mindestens einem difunktionellen Monomer, dargestellt durch die Abkürzung AB,
 - (II) mindestens einem multifunktionellen Monomer, dargestellt durch die Abkürzung A_a, worin A eine Funktion vom Typ Carbonsäure bedeutet,
 - (III) mindestens einem multifunktionellen Monomer, dargestellt durch die Abkürzung B_b, worin B eine Funktion vom Typ Amin bedeutet,
 - wobei die Funktionen A und B fähig sind, untereinander zu reagieren, um eine Struktureinheit Amid zu bilden,
 - a und b sind Zahlen, die den folgenden Beziehungen entsprechen:
 - a ≥ 2
 - b ≥ 2
 - a ≥ 3, wenn b = 2 ist
 - b ≥ 3, wenn a = 2 ist,
 - das Verhältnis

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

beträgt zwischen 0,4 und 0,6, worin x die Anzahl von Molen an Monomer (II) und y die Anzahl von Molen an Monomer (III) darstellen,

– das Verhältnis

$$\frac{ax + by}{(a + b) * (x + y + 0,9z)}$$

beträgt unter 0,12%, worin z die Anzahl von Molen an Monomer (I) darstellt;
wobei das Copolyamid keine Struktureinheiten umfaßt, die von einem monofunktionellen Monomer stammen.

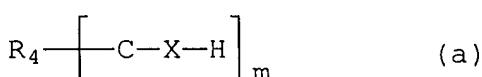
2. Copolyamid nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß a ≥ 3 und b ≥ 3 sind.

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

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

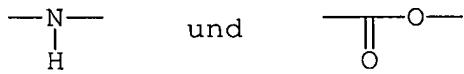
unter 0,2 beträgt.

4. Copolyamid nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Monomeren (II) und (III) unter den Monomeren ausgewählt werden, die durch die Formel (a):



dargestellt sind, in der

- C eine kovalente Bindung oder ein aliphatischer Kohlenwasserstoff-Rest ist, der Heteroatome umfassen kann und 1 bis 20 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatome umfaßt,
- X jeweils für die Monomeren (III) und (II) einen Rest



bedeutet,

- R₄ ein linearer oder cyclischer, aromatischer oder aliphatischer Kohlenwasserstoff-Rest ist, der mindestens zwei Kohlenstoffatome umfaßt und Heteroatome umfassen kann,
- m eine ganze Zahl zwischen 3 und 8 ist, Grenzwerte eingeschlossen.

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

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

7. Verfahren zur Herstellung eines Copolyamids nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es erhalten wird durch Vermischen in einer Extrusionsvorrichtung von mindestens den folgenden drei Verbindungen:

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



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

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

wobei

das Verhältnis

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

zwischen 0,4 und 0,6 beträgt, worin x die Anzahl von Molen an Verbindung (II) und y die Anzahl von Molen an Verbindung (III) darstellen, und

das Verhältnis

$$\frac{ax + by}{(a + b) * (x + y + z)}$$

unter 0,3%, vorzugsweise 0,2% beträgt, worin z die Anzahl von Molen an wiederkehrenden Einheiten der Verbindung (I) darstellt und der Rest R₁ ein Kohlenwasserstoff-Rest ist, der gegebenenfalls Heteroatome umfaßt.

8. Verfahren zur Herstellung eines Copolyamids nach einem der vorstehenden Ansprüche durch Vermischen der Monomeren (I), (II) und (III) in den vorstehend bestimmten Verhältnissen und Polymerisation dieser Mischung unter Bedingungen und gemäß einer Verfahrensweise, die äquivalent ist zu denjenigen, wie sie bei der Herstellung von linearem Polyamid, das eingesetzten bifunktionellen Monomeren entspricht, angewendet werden.

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

10. Fäden, Fasern und Filamente, Formgußartikel, Spritzgußartikel und Filme, bestehend aus einem Copolyamid oder einer Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche.

11. Artikel, erhalten durch Extrusions-Blasen eines Polyamids oder einer Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Figur 1

