CH 658 063 A5

(19) SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) CH 658 063 A5

(51) Int. Cl.[4]: C 08 G 83/00

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) PATENTSCHRIFT A5

(21) Gesuchsnummer: 4254/83

(22) Anmeldungsdatum: 05.08.1983

(24) Patent erteilt: 15.10.1986

(45) Patentschrift veröffentlicht: 15.10.1986

(73) Inhaber:
Ems-Inventa AG, Zürich

(72) Erfinder:
Liedloff, Hanns-Jörg, Dr., Domat/Ems

(54) Verfahren zur Herstellung von hydrolysestabilen Blockpolyetheresteramiden.

(57) Hydrolysestabile, thermoplastische Blockpolyetheresteramide werden hergestellt durch Polykondensation von Carboxylendgruppen tragenden Homo- oder Copolyamiden mit α,ω-Dihydroxypolyethern und zusätzlich linearen oder verzweigten, aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Diolen mit 2 - 8 Kohlenstoffatomen in einer Menge von 3 - 30 Mol-%, bezogen auf die Summe der Mol-Mengen der beiden anderen Ausgangsprodukte. Das Verhältnis der Mol-Menge der Polyamid-Komponente zur Summe der Mol-Mengen der Dihydroxyhomo- oder Copolyether- und Diol-Komponenten beträgt 0,81 bis 0,985.

Die erfindungsgemäss hergestellten Blockpolyetheresteramide weisen gute Hydrolysestabilität auf. Insbesondere können auch relativ weiche Blockpolyetheresteramide mit einem Polyetheranteil von mehr als 40 Gew.-% und einer entsprechend hohen Anzahl hydrolyseempfindlicher Estergruppen in der Polymerkette wirksam gegen hydrolytischen Abbau geschützt werden. Ihre Hydrolysegeschwindigkeit ist unter verschärften Bedingungen, z.B. in siedendem Wasser, gering und ihre Lebensdauer hoch.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung hydrolysestabiler thermoplastischer Blockpolyetheresteramide durch Polikondensation von

a) Carboxylendgruppen tragenden, Homo- oder Copolyamiden mit einem Molekulargewicht von 700–15 000 mit

b) α,ω-Dihydroxyhomo- oder Copolyethern mit einem Molekulargewicht von 400–4000 und

c) linearen oder verzweigten, aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Diolen mit 2–8 Kohlenstoffatomen in einer Menge von 3–30 Mol.%, bezogen auf die Summe der Molmengen der Komponenten a) und b) in Gegenwart von Veresterungs-Katalysatoren höchstens bei Normaldruck bei Temperaturen von 210–280 °C, wobei das Verhältnis der Molmenge der Komponente a) zur Summe der Molmengen der Komponenten b) und c)

$$\frac{Ma}{M_b + M_c}$$

0,81 bis 0,985 beträgt.

2. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein 1,5 bis 10facher Überschuss der Diole verwendet wird, der während der Polykondensation aus dem Reaktionsgemisch durch Abdestillieren wiedergewonnen wird.

3. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Carboxylendgruppen tragenden Polyamide durch Reaktion der Monomeren von PA-6, -11, -12, -6.6, -6.9, -6.10, -6.12 oder -6.13 oder Mischungen aus diesen Monomeren und einer aliphatischen, linearen oder verzweigten Dicarbonsäure, die 4 bis 13 Kohlenstoffatome enthält oder einer aromatischen oder cycloaliphatischen Dicarbonsäure mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen erhältlich sind.

4. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als α,ω-Dihydroxypolyether Polyetherdiole oder Copolyetherdiole mit einem Molekulargewicht von 500–3000 verwendet werden, deren Sauerstoffatome durch lineare Ketten mit 2–4 Kohlenstoffatomen oder verzweigten Ketten mit mindestens 2 Kettenkohlenstoffatomen voneinander getrennt sind.

Thermoplastische Blockpolyetheresteramide eignen sich aufgrund ihrer ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften hervorragend zur Herstellung von spritzgegossenen Teilen, extrudierten Artikeln aller Art sowie Fasern und Monofilen.

Die Anwendungsmöglichkeiten der Blockpolyetheresteramide werden allerdings durch ihre im Vergleich z.B. mit Polyamiden schlechte Hydrolysestabilität stark eingeschränkt. Es hat deshalb nicht an Versuchen gefehlt, diesen Mangel der Blockpolyetheresteramide zu beheben. In der FR-OS 2.378.058 z.B. wird die Hydrolysestabilität von Blockpolyetheresteramiden durch die teilweise Verwendung von monocarbonsauren Polyamidblöcken verbessert, wobei das andere Kettenende dieser Blöcke durch Kohlenwasserstoffreste terminiert ist. In den Blockpolyetheresteramiden wird auf diese Weise eine Verminderung der Carboxylendgruppen bewirkt, die bekanntlich den hydrolytischen Abbau von Esterbindungen katalysieren.

Allerdings hat die in der FR-OS 2.378.058 beschriebene Methode den Nachteil, dass die verwendeten Polyamide mit einem Kohlenwasserstoffrest als Endgruppe, der z.B. durch Stearinsäure eingeführt wird, das Kettenlängenwachstum im Verlauf der Polykondensation begrenzen. Die Viskosität so hergestellter Blockpolyetheresteramide kann auch durch Festphasen-Nachkondensation nicht mehr beliebig gesteigert werden. Um trotzdem noch ausreichende Molekulargewichte erreichen zu können, muss die Menge an monocarbonsaurem Polyamid entsprechend klein gehalten werden. Dann wird die Hydrolysebeständigkeit der Blockpolyetheresteramide nur wenig verbessert.

Das erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung von hydrolysestabilen Blockpolyetheresteramiden ohne die oben beschriebenen Nachteile besteht darin, dass man

a) Carboxylendgruppen tragende, Homo- oder Copolyamide mit einem Molekulargewicht von 700–15 000 mit

b) α,ω-Dihydroxyhomo- oder Copolyethern mit einem Molekulargewicht von 400–4000 und

c) linearen oder verzweigten, aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Diolen mit 2–8 Kohlenstoffatomen in einer Menge von 3–30-Mol.-%, bezogen auf die Summe der Molmengen der Komponenten a) und b), in Gegenwart von Veresterungs-Katalysatoren höchstens bei Normaldruck bei Temperaturen von 210–280 °C polykondensiert, wobei das Verhältnis der Molmenge der Komponente a) zur Summe der Molmengen der Komponenten b) und c)

$$\frac{Ma}{M_b + M_c}$$

0,81 bis 0,985 beträgt und die Diole c) in 1,5 bis 10fachem Überschuss verwendet werden, der während der Polykondensation aus dem Reaktionsgemisch durch Abdestillieren wiedergewonnen wird.

Als Carboxylendgruppen tragende, Homo- oder Copolyamide werden diejenigen verwendet, die aus den Monomeren von PA-6, -11, -12, -6.6, -6.9, -6.10, -6.12 oder -6.13 oder Mischungen aus diesen Monomeren und einer aliphatischen, linearen oder verzweigten Dicarbonsäure mit 4–13 Kohlenstoffatomen erhalten werden oder einer aromatischen oder cycloaliphatischen Dicarbonsäure mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen.

Als α,ω-Dihydroxyhomo- oder Copolyether b) kommen Polyetherdiole oder Copolyetherdiole mit einem Molekulargewicht von 500–3000 zur Verwendung, deren Sauerstoffatome durch lineare Ketten mit 2–4 Kohlenstoffatomen oder verzweigte Ketten mit mindestens 2 Kettenkohlenstoffatomen voneinander getrennt sind.

Die Polykondensation zur Bildung der erfindungsgemässen Blockpolyetheresteramide wird in Gegenwart von Veresterungs-Katalysatoren durchgeführt. Vorzugsweise werden Titan-Katalysatoren wie Tetraalkyltitanate, z.B. Tetrabutyltitanat, Zirkon- oder Hafnium-Katalysatoren wie Zirkontetrabutylat oder Zirkontetraisopropylat bzw. Hafniumtetraalkoxide, Zinn (IV)-Katalysatoren wie Dibutylzinnoxid, Butylzinnoxidhydroxid oder Dibutylzinndilaurat, Zinn (II)-Katalysatoren wie Zinn (II)-oxid, Zinnchlorid, Zinn (II)-Salze organischer Säuren, z.B. Zinndibenzoat, Zinndistearat, Zinnoxalat oder das Zinn (II)-Salz eines Carboxylendgruppen tragenden Polyamids verwendet.

Die Menge des verwendeten Katalysators beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht der übrigen Komponenten, 0,01–1 Gew.-%, vorzugsweise aber 0,3–0,5 Gew.-%. Für den Fall, dass die Sn (II)-Salze der Carboxylendgruppen tragenden Polyamide als Katalysatoren eingesetzt werden, wird nur der Anteil des Zinns als Katalysator gerechnet. Eine wichtige Rolle bei der Auswahl des Katalysators spielt seine Löslichkeit in der Polyamid- bzw. Polymerschmelze. Sehr gut löslich sind die Salze des Sn (II), während Tetraalkyltitanate und -zirkonate sowie Butylzinnoxidhydroxid feste Rückstände in den Polymeren hinterlassen. Besonders einfach gestaltet sich die Herstellung der erfindungsgemässen Blockpolyetheresteramide beim Einsatz der Sn (II)-Salze Carboxylendgruppen tragender Polyamide als Katalysatoren. Ihre Herstellung erfolgt durch Zugabe einfacher anorganischer Sn (II)-Verbin-

dungen, z.B. SnO, $SnCO_3$, zur Schmelze der Carboxylendgruppen tragenden Homo- oder Copolyamide 1a) noch bevor die übrigen Komponenten, das Polyetherdiol und das Diol, hinzugefügt werden.

Die Herstellung der Carboxylendgruppen tragenden Homo- oder Copolyamide geschieht nach Methoden, die dem jeweiligen Polyamid angepasst und Stand der Technik sind. Es kann sich dabei einerseits um Polyamide mit bis zu 130 Monomereinheiten handeln, andererseits sind am unteren Ende des definierten Bereiches Oligoamide mit nur 2–3 Monomereinheiten möglich.

Bei der Herstellung der Carboxylendgruppen tragenden Homo- oder Copolyamide besteht auch die Möglichkeit, dass man von einem längerkettigen Polyamid ausgeht und dieses unter geeigneten Bedingungen mit Dicarbonsäure in kürzere, carboxylendgruppengeregelte Polyamidketten spaltet.

Normalerweise werden die Polyamide durch Polykondensation der entsprechenden Monomeren und Dicarbonsäuren bei Normaldruck oder – im Fall von Caprolactam und Laurinlactam – durch hydrolytische Polymerisation in Gegenwart einer Dicarbonsäure hergestellt, wobei bei Temperaturen von 200–320 °C und einem Druck von 2–30 bar gearbeitet wird.

Sobald nach einer ausreichend langen Entgasungsphase das Kondensationswasser bzw. die zusätzlich zugesetzte Wassermenge aus der Polyamidschmelze entfernt wurden, erfolgt gegebenenfalls nach Absenken der Temperatur die Zugabe der übrigen zur Herstellung der erfindungsgemässen Blockpolyetheresteramide benötigten Komponenten und daran anschliessend die Polykondensation. Die Zugabe der Diole kann auch einige Zeit nach der Zugabe der Polyetherdiole oder portionsweise erfolgen, wobei ein Teil zusammen mit den Polyetherdiolen und der Rest später zugegeben wird.

Die Bildung der Blockpolyetheresteramide setzt häufig bereits bei Normaldruck ein und wird durch allmähliches Reduzieren des Druckes bis etwa 0,1 mbar zu Ende geführt. Die Polykondensations-Temperatur beträgt 210–280 °C, vorzugsweise 230–270 °C.

Die nach dem Verfahren der vorliegenden Erfindung hergestellten Blockpolyetheresteramide weisen eine höhere Hydrolysestabilität auf als vergleichbare Produkte, die nach Verfahren des Standes der Technik hergestellt wurden. Insbesondere können auch relativ weiche Blockpolyetheresteramide mit einem Polyetheranteil von mehr als 40 Gew.-% und einer entsprechend hohen Anzahl hydrolyseempfindlicher Estergruppen in der Polymerkette mit Hilfe des erfindungsgemässen Verfahrens wirksam gegen hydrolytischen Abbau geschützt werden. Ihre Hydrolysegeschwindigkeit ist unter verschärften Bedingungen (in siedendem Wasser, siehe Beispiele) nur etwa halb so gross und ihre Lebensdauer damit etwa doppelt so lang wie die vergleichbarer Produkte des Standes der Technik. Mit «vergleichbare Produkte» soll zum Ausdruck gebracht werden, dass den bekannten, für die Spritzguss- und Extrusionsverarbeitung geeigneten Blockpolyetheresteramiden des Standes der Technik eine kurzkettige Diolkomponente fehlt. Neben der erwähnten FR-OS 2.378.058 werden Verfahren, ausgehend von Carboxylendgruppen tragenden Polyamiden und Polyetherdiolen, in der DE-OS 25 23 991, der DE-OS 28 37 687, der DE-PS 29 32 334 beschrieben.

Selbstverständlich können die erfindungsgemässen Blockpolyetheresteramide auch die üblichen Additive wie Antioxidantien, Licht- und Hitzestabilisatoren, Flammschutzmittel, Farbstoffe oder Weichmacher enthalten, die, falls sie keine Störungen verursachen, auch vor oder während der Polykondensation zugegeben werden können.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Die angegebenen Lösungsviskositäten wurden an 0,5%igen Lösungen der Blockpolyetheresteramide in m-Kresol bei 25 °C nach DIN 53 727 gemessen.

Zur Beurteilung der Hydrolysestabilität der Blockpolyetheresteramide in den Vergleichs-Beispielen und Beispielen wird die Abnahme ihrer Lösungsviskosität (als Mass für das Molekulargewicht) während der Lagerung in siedendem Wasser von 100 °C ermittelt.

Beispiel 1

278,8 g eines Carboxylendgruppen tragenden Polyamids-12 mit einem mittleren Molekulargewicht von 923, das aus Laurinlactam oder ω-Aminolaurinsäure und Dodecandisäure nach einem der bekannten Polymerisations- bzw. Polykondensations-Verfahren erhalten wurde, werden in einen 1-Liter-Autoklaven bei 250 °C unter Inertgasatmosphäre (N_2) und ständigem Rühren mit 0,22 g Zinn (II)-oxid versetzt. Sobald sich der Katalysator nach kurzer Zeit (ca. 3 Min.) in der Polyamidschmelze gelöst hat, was leicht am völligen Verschwinden der schwarzen SnO-Partikel festgestellt werden kann, werden 294,8 g Polytetrahydrofurandiol mit einem mittleren Molekulargewicht von 990 sowie 40 g Butan-1,4-diol hinzugefügt.

Die daraufhin gebildete Mischung wird zunächst 20 Minuten bei 250 °C unter Inertgasatmosphäre (N_2) gerührt, wobei ein Teil des überschüssigen Butan-1,4-diols und des Reaktionswassers abdestilliert.

Anschliessend wird der Druck im Reaktor reduziert und die Polykondensation bei 250 °C unter einem Druck von 15 Torr und kräftigem Rühren 1 Stunde lang fortgesetzt. Nachdem im Verlauf dieser Zeit annähernd die Gesamtmenge des Reaktionswassers und des überschüssigen Butan-1,4-diols aus der Polymerschmelze entfernt wurde, wird die Polykondensation schliesslich durch nochmaliges Reduzieren des Druckes auf 0,5 Torr innerhalb weiterer 60 Minuten bei 250 °C zu Ende geführt.

Das erhaltene Produkt wird dann in Form eines Stranges abgezogen und granuliert. Seine relative Viskosität beträgt 1,764. Die Bestimmung der COOH-Endgruppen ergibt einen Wert von 5 m/Ae/kg, die der OH-Endgruppen 66 m/Ae/kg.

Aus der Mol-Zahl des eingesetzten Carboxylendgruppen geregelten Polyamid-12 und des Polytetrahydrofurandiols sowie den Ergebnissen der Endgruppenbestimmung ergibt sich für $\frac{Ma}{M_b + M_c}$ ein Wert von 0,89. Bei der Lagerung seines Granulates in siedendem Wasser zeigt dieses Produkt folgende Abnahme seiner relativen Viskosität mit der Zeit:

Zeit (h)	η_{rel} (0,5% m-Kresol)
0	1,764
6	1,752
24	1,708
72	1,635
168	1,493

Vergleichs-Beispiel 1

278,8 g des Carboxylendgruppen tragenden Polyamid-12 des Beispiels 1 werden nach Zusatz von 0,22 Zinn (II)-oxid mit 297,8 g Polytetrahydrofuran mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 990 polykondensiert. Dabei werden mit Ausnahme der Polykondensationsphase im Hochvakuum (0,5 Torr) die Reaktionsbedingungen (Temperatur, Druck, Zeiten, N_2) des Beispiels 1 eingehalten. Die Polykondensationszeit im Hochvakuum (0,5 Torr) beträgt 40 Minuten.

Das Produkt besitzt eine relative Viskosität von 1,78.
COOH-Endgruppen: 36 mAe/kg
OH-Endgruppen: 32 mAe/kg.

Bei hydrolytischer Schädigung in siedendem Wasser zeigt dieses Produkt eine schnellere Abnahme der relativen Viskosität als das Polymere des Beispiels 1:

Zeit (h)	η_{rel} (0,5% m-Kresol)
0	1,78
7	1,675
24	1,611
72	1,527
168	1,331

Beispiele 2–4 / Vergleichs-Beispiele 2–4

Anhand von Beispielen und Vergleichs-Beispielen wird gezeigt, dass die hohe Hydrolysestabilität der erfindungsgemässen Blockpolyetheresteramide weitgehend unabhängig ist von der Art des verwendeten Veresterungs-Katalysators. Die Beispiele 2–4 unterscheiden sich von Beispiel 1 durch den Veresterungs-Katalysator und die Polykondensationszeit im Hochvakuum, d.h. bei 0,5 Torr. Entsprechendes gilt auch für die Vergleichs-Beispiele 2–4 bezüglich Vergleichs-Beispiel 1.

Folgende Veresterungs-Katalysatoren wurden eingesetzt:
A: Zinn (II)-benzoat; $Sn(OOC-C_6H_5)_2$
B: Titantetrabutylat; $Ti(OC_4H_9)_4$
C: Zirkoniumtetrapropylat; $Zr(OC_3H_7)_4$.

Die Ergebnisse dieser Beispiele und Vergleichs-Beispiele sind in der nachstehenden Tabelle aufgeführt. In der Tabelle sind die einzelnen Katalysatoren durch die entsprechenden Buchstaben gekennzeichnet.

Blockpolyether-esteramid	Komponenten[1] (g)	Katalysator Typ	Menge (g)	Polykondensationsbedingungen i. Hochvakuum[2] T (°C)	P (Torr)	Zeit (Min)
Beispiel 2	wie in Bsp. 1	A	0,6	250	0,5	120
Vgl.-Bsp. 2	wie in Vgl.-Bsp. 1	A	0,6	250	0,5	30
Beispiel 3	wie in Bsp. 1	B[3]	0,6	250	0,5	230
Vgl.-Bsp. 3	wie in Vgl.-Bsp. 1	B[3]	0,6	250	0,5	240
Beispiel 4	wie in Bsp. 1	C[3]	0,6	250	0,5	200
Vgl.-Bsp. 4	wie in Vgl.-Bsp. 1	C[3]	0,6	250	0,3	30

Blockpolyether esteramid	Analysen η_{rel} (0,5%) m-Kresol	[4]Endgrupp. (uAe/g) COOH	OH	$\frac{Ma}{M_b + M_c}$	Hydrolyse in sied. Wasser η_{rel} (0,5%) m-Kresol nach: 6/h	24/h	72/h	168/h
Beispiel 2	1,682	3	92	0,86	1,707	1,715	1,664	1,516
Vgl.-Bsp. 2	1,739	47	38	–	1,641	1,562	1,460	1,315
Beispiel 3	1,690	3	90	0,87	1,690	1,667	1,638	1,574
Vgl.-Bsp. 3	1,711	45	53	–	1,741	1,705	1,575	1,363
Beispiel 4	1,716	7	83	0,88	1,693	1,658	1,633	1,485
Vgl.-Bsp. 4	1,749	41	44	–	1,662	1,570	1,452	1,328

[1] bezieht sich auf die Co-Komponenten a) Carboxylendgruppen tragendes Polyamid) b) (α,ω-Dihydroxypolyether) und c) (Diol)
[2] Im übrigen wurde wie bei Beispiel 1 bzw. Vergl.-Beispiel 1 verfahren.
[3] Der Katalysator wurde in diesem Fall der Mischung aus a), b) und c) bzw. a) und b) zugesetzt.
[4] Die NH_2-Endgruppenkonzentration ist in allen Fällen zu gering, um durch Titration noch erfasst werden zu können.