(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 693 33 406 T2** 2004.07.22

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 577 348 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **693 33 406.1**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **93 304 988.4**
(96) Europäischer Anmeldetag: **25.06.1993**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **05.01.1994**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **04.02.2004**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **22.07.2004**

(51) Int Cl.[7]: **C08G 69/00**
C08G 69/40, C08G 73/02

(30) Unionspriorität:
905699 **29.06.1992** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB

(73) Patentinhaber:
Huntsman Corp., Salt Lake City, Utah, US

(74) Vertreter:
BOEHMERT & BOEHMERT, 28209 Bremen

(72) Erfinder:
Dominguez, Richard J.G., Austin, Texas 78729, US; Clark, Richard James II, Austin, Texas 78726, US; Howelton, Richele Theodore, Austin, Texas 78729, US; Speranza, George Phillip, Austin, Texas 78757, US

(54) Bezeichnung: **Amidoamine**

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 eingelegt, 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 Erfindung betrifft Polyamid-Copolymere und betrifft genauer, in einem Aspekt der Erfindung, Amid-Copolymere, die Ether-Bindungen enthalten, wobei diese Polymere einen niedrigeren Modul und eine höhere Gebrauchstemperatur besitzen als herkömmliche Polyetheramidsegment-Blockcopolymere.

[0002] Synthetische thermoplastische Polyamide mit hohem Molekulargewicht werden hergestellt durch die Kondensation von Aminocarbonsäuren oder durch Erhitzen von Diaminen mit zweibasigen Säuren, wie gut bekannt und dargestellt ist durch U.S.-Pat. Nrn. 2,071,250; 2,071,253 und 2,130,948. Diese Endprodukte sind verwendet worden, um Fasern, Folien, Borsten, Filze, Kleber, technische Formteile etc. herzustellen.

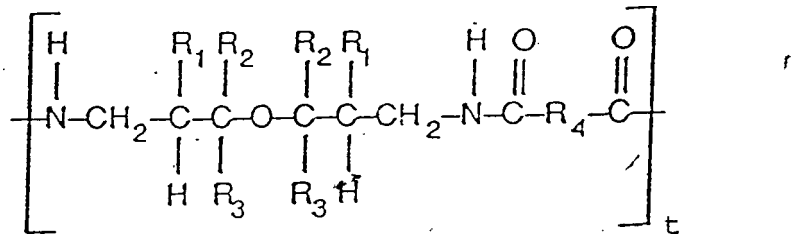
[0003] Es ist gut bekannt, daß Polyamide, wie etwa Nylon-5, Nylon-6, Nylon-8 und Nylon-12, durch Ringöffnungspolymerisation geeigneter Lactame hergestellt worden sind. Nylon-6, auch Polycaprolactam genannt, wurde von I. G. Farbenindustrie im Jahre 1940 erfunden. Bei einer Herstellungstechnik wird die Polymerisation von ε-Caprolactam (auch bekannt als ε-Aminocaprolactam oder einfach Caprolactam) durchgeführt, indem Wasser zugegeben wird, um den Ring zu öffnen, und anschließend Wasser bei erhöhter Temperatur wieder entfernt wird, wobei sich lineares Polymer bildet. Caprolactam kann auch durch ionische Kettenmechanismen polymerisiert werden.

[0004] Nylon-6 hat ähnliche Eigenschaften wie Nylon-6,6, besitzt aber einen niedrigeren Kristallschmelzpunkt und ist etwas weicher und weniger starr. Die hauptsächliche Verwendung des Polymers liegt bei Reifenkord. Polycaprolactam macht etwa 25% des U.S.-Verbrauches von Nylon aus.

[0005] Es sind fortlaufend Versuche unternommen worden zur Verbesserung dieser Polymere. Ein paar Jahre nach der Erfindung von Nylon-6,6, hergestellt aus Hexamethylendiamin und Adipinsäure, wurde z. B. entdeckt, daß der Ersatz eines Teils des Hexamethylendiamins durch Triethylenglykoldiamin Polyamide mit besserer Farbaufnahmefähigkeit und erhöhter Wasserabsorption ergab, wie dargestellt in U.S.-Pat. Nr. 2,359,867 und dem britischen Patent 562,370. Ein hervorragendes Beispiel, wie Polyamiden vom Typ Nylon-6 Komfort und Anfühlung verliehen werden kann, ist beschrieben von R. A. Lofquist et al., "Hydrophilic Nylon for Improved Apparel Comfort", Textile Research Journal, Juni 1985, S. 325–333. Diese Autoren copolymerisierten Caprolactam mit Polyethylenoxydiaminen und zweibasigen Säuren wie etwa Terephthalsäure. Komfortbezogene Tests zeigten, daß Gewebe, die aus solchen Fasern hergestellt sind, denjenigen aus Polyestern und Polyamiden überlegen sind. Siehe auch U.S.-A-4,919,997 für eine Beschreibung von wasserabsorbierbaren Matten, die unter Verwendung dieser Techniken hergestellt sind. Die schmelzgeblasene wasserabsorbierende Matte aus Fasern dieses Patentes umfaßt ein Block-Copolyetheramid mit Polyether- und Polyamidsegmenten. Die Amine der JEFFAMINE® ED-Reihe wurden von Lofquist et al. als die Amin-terminierten Polyethylenoxidglykole verwendet, um ein modifiziertes Nylon-6 herzustellen. Diese Amine sind Alkylenglykoldiamine mit hohem Molekulargewicht (600 bis 2.000) mit der Formel H_2NRNH_2, wobei der Rest R eine Polyoxyalkylenkette mit einem Molekulargewicht von etwa 200 bis etwa 4.000 ist, mit endständigen Kohlenstoffatomen, an die Stickstoffatome gebunden sind. Es wurde festgestellt, daß die Feuchtigkeitsabsorption am größten war, wenn man die Amine mit dem höchsten Molekulargewicht verwendete.

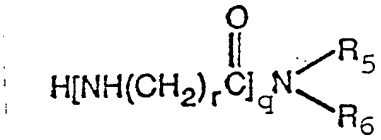
[0006] US-A-3,454,534 gibt an, daß die hydrophilen Eigenschaften von Nylon-6,6 verbessert werden können durch Zugabe eines Polyalkylenglykoldiamins zum geschmolzenen Polymer vor dem Verspinnen. Das Verfahren umfaßt die Herstellung von Polyhexamethylenadipamid, wobei äquimolare Anteile Adipinsäure und Hexamethylendiamin miteinander zur Reaktion gebracht werden, um geschmolzenes Polyhexamethylenadipamid zu bilden. Die Verbesserung umfaßt das Einbringen von etwa 0,3 bis 3,0 Gew.-% eines Polyalkylenglykoldiamins in das geschmolzene Polymer im Anschluß an die Polymerbildung und vor dem Verspinnen.

[0007] Blockcopolymere aus Poly(oxa-amid) und Polyamid sind beschrieben in US-A-4,113,794; 4,130,602 und 4,136,133. Das '794-Patent diskutiert neuartige Copolymere, hergestellt durch Schmelzmischung eines schmelzverspinnbaren Polyamids, wie etwa Nylon-6, und eines Blocks aus statistischem Poly(dioxa-amid), wie etwa einem Copolymer, das hergestellt ist aus der Mischung aus Caprolactam und dem Salz von Adipinsäure und 4,7-Dioxadecamethylendiamin. Blockcopolymere, hergestellt durch Schmelzmischung eines schmelzverspinnbaren Polyamids, wie etwa Nylon-6, und eines Poly(dioxa-amids), wie etwa Poly(4,7-dioxadecamethylenadipamid), ist offenbart im '602-Patent. Das '133-Patent lehrt Blockcopolymere, hergestellt durch Schmelzmischung eines schmelzverspinnbaren Polyamids, wie etwa Nylon-6, und eines Poly(dioxa-amids), wie etwa Poly(4-oxaheptamethylenadipamid). Nur als Beispiele haben die Poly(oxa-amid)-Gruppen im '133-Patent die Formel:



wobei R_1, R_2 und R_3 Wasserstoff, C_1-C_{10}-Alkyle und C_3-C_{10}-Isoalkyle sind; R_4 ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus C_0-C_{10}-Alkylenen und C_3-C_{10}-Isoalkylenen, wobei t im Bereich von 4 bis 200 liegen kann. Für alle diese Materialien wird angegeben, daß sie als Fasern nutzbar sind.

[0008] Zwei Patente, US-A-3,972,961 und 4,017,557, betreffen Pfropfcopolymere, bei denen die Seitenkettenpolymere, die zu den Stammcopolymeren zugegeben werden sollen, aus Reaktionen von Caprolactam mit Verbindungen mit einer einzigen reaktiven Aminstelle stammen. Das '961-Patent beschreibt diese Seitenkettenpolymere als:



wobei R_5 Wasserstoff oder C_1- bis C_{18}-Alkyl ist; R_6 C_1- bis C_{18}-Alkyl, Aralkyl, z. B. Benzyl, Aryl, z. B. Phenyl ist oder R_5 und R_6 zusammengenommen einen 5- oder 6-gliedrigen Ring darstellen; r und q ganze Zahlen sind; r vorzugsweise 3–11 ist und p vorzugsweise 4–29 ist. Die Seitenkettenpolymerstruktur von '557 ist komplexer.

[0009] Das '961-Patent beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Pfropfcopolymeren, welches das Erhitzen für etwa 15 Sekunden bis 60 Minuten, unter Mischen, eines Stammcopolymers aus wenigstens zwei Monomeren, wobei wenigstens eines von besagten Monomeren Amin-reaktive Stellen zur Verfügung stellt, genommen aus der Gruppe, bestehend aus der Anhydridgruppe, z. B. Maleinsäureanhydrid, einem vicinalen Paar von Carboxylgruppen und einer Carbonsäure benachbart zu einer Alkoxycarbonylgruppe, wobei die Alkoxygruppe bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, und wenigstens eines von besagten Monomeren keine Amin-reaktiven Stellen enthält, und wenigstens eines Seitenkettenpolymers mit, pro Kette, eine aktiven Aminstelle, genommen aus der Gruppe, bestehend aus primären und sekundären Aminen, wobei der Rest von besagtem Seitenkettenpolymer im wesentlichen nicht-reaktiv mit den reaktiven Stellen des Stammpolymers ist, z. B. Amino-substituiertes Polycaprolactam, Polylaurolactam, Polyethylenoxid, etc.. Das Verfahren stellt die Steuerung des Typs und der Länge des Seitenkettenpolymers bereit, das auf das Stammcopolymer aufgepfropft wird. Plastische Pfropfcopolymere sind eingeschlossen, spezifisch diejenigen, die einen oder mehrere Seitenkettenpolymertypen einschließen, mit der Maßgabe, daß, wenn nur ein Typ von Seitenkettenpolymer vorhanden ist, das Seitenkettenpolymer nur ein Stickstoffatom enthält, wobei besagtes Atom in der aktiven Aminstelle zu finden ist.

[0010] Das U.S.-Pat. Nr. 4,017,557 lehrt, daß 6-Nylons und 12-Nylons mit primären Amino-Endgruppen und einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad von etwa 5 bis 60 auf elastomere Stammpolymere mit Anhydridgruppen, vicinalen Carboxylgruppen oder Carboxylgruppen benachbart zu Alkoxycarbonylgruppen aufgepfropft werden können, indem eine Mischung des Nylons und des Stammpolymers erhitzt wird, vorzugsweise unter Bedingungen hoher Scherung für etwa 1 Minute oder weniger bis 30 Minuten oder mehr oberhalb der Schmelztemperatur des Nylons. Die resultierenden elastomeren Pfropfpolymere sind geeignet zur Weiterverarbeitung zu einer Vielzahl von Gegenständen, wie etwa z. B. Drahtummantelungen, Schläuche, Riemen, Abdichtungen, Dichtungen und Niederdruckreifen.

[0011] U.S.-Pat. Nr. 5,030,710 gibt an, daß neuartiges modifiziertes Nylon-6 hergestellt werden kann, indem eine Kombination von einem oder mehreren Dicarbonsäuren und Triethylenglykoldiamin und Tetraethylenglykoldiamin verwendet wird. Ein Dicarbonsäure/Polyethylenglykol-Diaminsalz kann mit ε-Caprolactam umgesetzt werden, um das modifizierte Nylon-6 zu liefern. Die Diamine haben die Formel $NH_2(CH_2CH_2O)_x$-CH_2CH_2-NH_2, wobei x im Bereich von 2 bis 3 liegt. Überraschenderweise schließen die geeigneten Diamine Triethylenglykoldiamin (x = 2; JEFFAMINE®-EDR-148-Amin) und Tetraethylenglykoldiamin (x = 3; JEFFAMINE®-EDR-192-Amin) ein, aber nicht den eng verwandten Bisaminoethylether (x = 1; BAEE). Unerwarteterweise ergibt BAEE, der sich von JEFFAMINE-EDR-148-Amin nur durch eine -(CH_2CH_2O)-Gruppe unterscheidet, kein befriedigendes Produkt – die Fasern waren zu schwach. Die resultierenden modifizierten Nylon-6-Polymere der Erfindung jedoch, einschließlich Fasern daraus, haben verbesserte Wasserabsorptionseigenschaften und größere Flexibilität. Polyamid-Produkte mit einem breiten Bereich von Wasserabsorptionsfähigkeiten können durch Einstellen der Amid-Menge erhalten werden.

[0012] EP 0 324 432 A2 offenbart ein Verfahren zur Herstellung eines Polyamids, bei dem ein Omega-Lactam

in Gegenwart von: a) einem Polyisocyanat mit Isocyanatgruppen, die blockiert sind mit einem Omega-Lactam; b) einem Polyoxyalkylenamin mit einer Amin-Funktioanlität von weniger als 3; und c) einem Alkalimetall- oder Erdalkalimetall-Katalysator polymerisiert wird.

[0013] Obgleich Nylon-6 inkremental verbessert worden ist, bleibt nach wie vor ein Bedürfnis nach neuen Polyamiden mit einem niedrigeren Modul bestehen, die aber die vorteilhaften Eigenschaften der ursprünglichen Polyamidmaterialien beibehalten, in diesem Falle Nylon-6. Insbesondere ist es wünschenswert, die höheren Gebrauchstemperaturen beizubehalten, verglichen mit gegenwärtig verfügbaren Polyetheramidsegment-Blockcopolymeren.

[0014] Demgemäß ist es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Amidoamine mit niedrigerem Modul zur Verfügung zu stellen, aber mit im wesentlichen demselben Kristallschmelzpunkt, verglichen mit denjenigen Polyaminen ohne das Ethersegment.

[0015] Es ist eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Amidoamin zur Verfügung zu stellen, das eine höhere Gebrauchstemperatur beibehält, verglichen mit gegenwärtig verfügbaren Polyetheramidsegment-Blockcopolymeren.

[0016] Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist, Amidoamine zur Verfügung zu stellen, die leicht hergestellt werden können.

[0017] Die vorliegende Erfindung stellt ein Amidoamin zur Verfügung, das hergestellt ist durch Reaktion

(1) wenigstens eines cyclischen Lactams mit p-(CH_2)-Gruppen, wobei p von 2 bis 11 ist, mit

(2) einem Etheramin mit k Polyetheramin-Armen, wobei k ausgewählt ist aus der Gruppe, die 4 bis 8 umfaßt, und wobei jeder Polyetheramin-Arm in einer primären Amingruppe endet,

wobei das Amidoamin ebenfalls k Polyetheramin-Arme besitzt, wobei k wie oben ist und wobei jeder Polyetheramin-Arm in einer primären Amingruppe endet.

[0018] Vorzugsweise ist k von 4 bis 6.

[0019] Noch bevorzugter umfaßt der Polyetheramin-Arm nur Oxyalkylen-Gruppen.

[0020] Gemäß einer Ausführungsform umfaßt der Polyetheramin-Arm Oxyalkylen-Gruppen und Alkylen-Gruppen, wobei die Alkylen-Gruppen von 2 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisen.

[0021] In einer weiteren Ausführungsform sind die Oxyalkylen-Gruppen in den k Polyetheramin-Armen Reste, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und Mischungen derselben umfaßt.

[0022] Vorzugsweise sind die Oxyalkylen-Gruppen in den k Polyetheramin-Armen Reste, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die Ethylenoxid, Propylenoxid und Mischungen derselben umfaßt.

[0023] Bevorzugter sind die Oxyalkylen-Gruppen in den k Polyetheramin-Armen Propylenoxid-Reste.

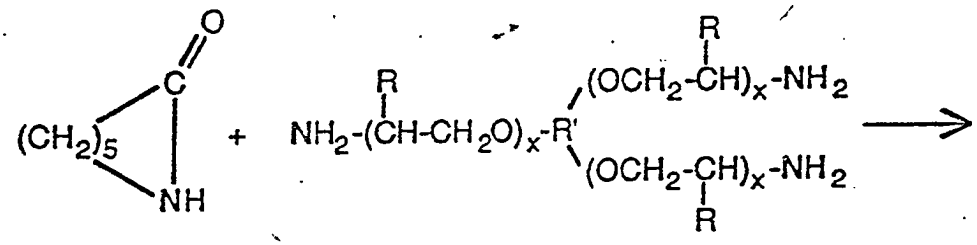
[0024] Schließlich wird die Aufgabe mit einem Verfahren zur Herstellung eines Amidoamins gemäß der vorliegenden Erfindung gelöst, welches umfaßt, daß

wenigstens ein cyclisches Lactam mit p-(CH_2)-Gruppen, wobei p von 2 bis 11 ist, mit

einem Etheramin mit k Polyetheramin-Armen umgesetzt wird, wobei k ausgewählt ist aus der Gruppe, die 4 bis 8 umfaßt, und wobei jeder Polyetheramin-Arm in einer primären Amingruppe endet, wobei das Amidoamin ebenfalls k Polyetheramin-Arme besitzt, wobei k wie oben ist und wobei jeder Polyetheramin-Arm in einer primären Amingruppe endet.

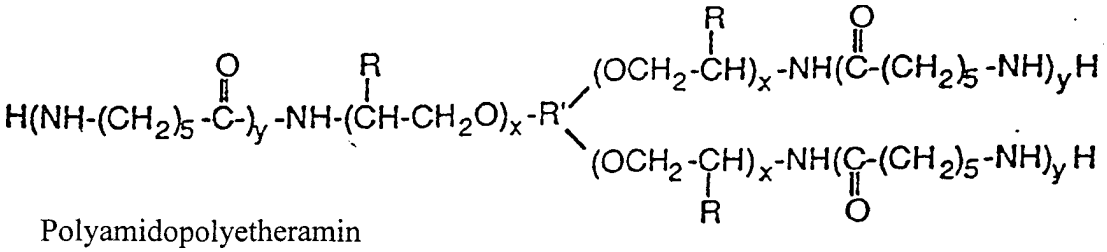
[0025] Es ist entdeckt worden, daß Amidoamine mit nützlichen und ungewöhnlichen Eigenschaften mit dem Verfahren nach Anspruch 8 hergestellt werden können. Die Amidoamine behalten z. B. ihren Kristallschmelzpunkt bei, haben aber einen niedrigeren Modul, verglichen mit bisherigen Polyaminen, die eingeschobene Ethergruppen besitzen. Es wird erwartet, daß diese Materialien mit einer Dicarbonsäure oder einem Diisocyanat weiter umgesetzt werden können, um ein wärmehärtbares Polymer zu erhalten. Diese weitere Polymerisation kann nicht mit Material durchgeführt werden, das aus monofunktionellen Aminen hergestellt ist, im Gegensatz zu den polyfunktionellen Aminen, die in dieser Erfindung verwendet werden.

[0026] Die Gleichung unten veranschaulicht die Reaktion bei Verwendung eines trifunktionellen Amins.



Caprolactam trifunktionelles Polyetheramin

[0027]

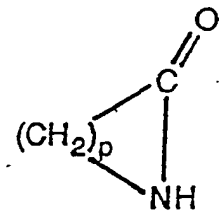


Polyamidopolyetheramin

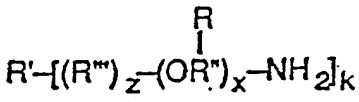
wobei die Summe aller y-Einheiten ungefähr 90% der Molmenge von Caprolactam beträgt, da nur etwa 90% des Caprolactams sich an das Polyamin addiert. R ist definiert als Wasserstoff oder Niederalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen; R' ist Alkylen mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen und alle x-Einheiten sind unabhängig 1 bis 200.

[0028] In der vorliegenden Erfindung tritt keine Quervernetzung auf, wenn man tetra- und pentafunktionelle Amine sich mit cyclischen Lactamen umsetzen läßt. Primäre Amine über einen breiten Molekulargewichtsbereich können hergestellt werden, d. h. Amine können nur ein paar Mole bis zu 1.000 Molen Caprolactam gebunden aufweisen. So können flüssige Produkte oder technische Kunststoffe mit hohem Molekulargewicht mit dieser Technik hergestellt werden.

[0029] Die cyclischen Lactame, die zur Verwendung in dieser Erfindung geeignet sind, schließen Caprolactam und Laurolactam ein. Sie können die Struktur der Formel:



besitzen, wobei p im Bereich von 2 bis 11 liegt, vorzugsweise von 5 bis 11. Mehr als ein cyclisches Lactam kann verwendet werden, falls gewünscht. Das Etheramin kann die Struktur:



besitzen, wobei x unabhängig 1 bis 200 ist, z unabhängig 0 bis 200 ist, vorzugsweise von 15 bis 150; k von 4 bis 8 ist; R unabhängig Wasserstoff oder Niederalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist; R' eine Alkylengruppe mit von 2 bis 18 Kohlenstoffatomen mit ausreichender Valenz, um die k Polyetheramin-Arme abzusättigen, ist; R'' unabhängig Niederalkylen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist und R''' unabhängig gerade oder verzweigte Niederalkylengruppen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen ist. Die x-Gruppen können statistische Gruppen oder Blockgruppen aus Ethylenoxid-, Propylenoxid- und Butylenoxid-Einheiten sein. Die z-Gruppen können statistische Gruppen oder Blockgruppen aus Ethylen-, Propylen-, Butylen-Einheiten und dergleichen sein. Die Oxyalkylen-x-Gruppen und die Alkylen-z-Gruppen können statistisch oder in Blöcken vermischt sein, und man wird verstehen, daß es ungeachtet der unmittelbar zuvor dargestellten Formel unwesentlich ist, welches von x oder z am nächsten zur primären Amingruppe liegt; beide Möglichkeiten sind hierin eingeschlossen. Diese Etheramine können hergestellt werden durch Alkoxylieren und anschließendes Aminieren eines geeigneten Polyol-Initiators. Wie beschrieben werden wird, sind geeignete Polyetherpolyamine die geeigneten Mitglieder der JEFFAMINE®-Aminprodukte, hergestellt von Texaco Chemical Company.

[0030] Wie zuvor angegeben, kann das Molverhältnis von cyclischem Lactam zu Polyamin von einigen wenigen bis zu sehr vielen reichen. Ein für die Reaktion, um die Polyamidopolyetheramine herzustellen, geeigneter Temperaturbereich ist von etwa 220 bis etwa 300°C, und der Druck kann von 3 bis 125 MPa (0 bis 600 psig) reichen. Bevorzugter reicht die Temperatur von etwa 240 bis etwa 260°C, und der Druck kann von 3 bis 83 MPa (0 bis 400 psig) reichen. Ein heterogener oder homogener Säurekatalysator kann eingesetzt werden. Geeignete Katalysatoren schließen hypophosphorige Säure, Phosphorsäure und Phenylphosphorsäure ein, sind aber nicht notwendigerweise hierauf beschränkt.

[0031] Obgleich das Verfahren, um die Materialien dieser Erfindung herzustellen, ohne irgendwelches Wasser in die Praxis umgesetzt werden kann, ist es in einigen Ausführungsformen der Erfindung bevorzugt, daß etwas Wasser verwendet wird, um beim Öffnen des Caprolactams und bei der Erhöhung der Geschwindigkeit der Reaktion zu helfen. Die Wassermenge beeinflußt ebenso die Produktverteilung. So wenig wie 1% Wasser, bezogen auf die Gesamtmenge der Reaktanten, kann eingesetzt werden. Im allgemeinen gilt, daß das Mole-

kulargewicht um so niedriger ist, je mehr Wasser verwendet wird.

[0032] Die Erfindung wird weiter in den folgenden experimentellen Beispielen dargestellt werden.

Vergleichsbeispiel 1

[0033] Caprolactam 720 g, IRGANOX 1098 1,8 g, JEFFAMINE T3000 80 g und 4 Tropfen hypophosphorige Säure in 300 g entionisiertem Wasser wurden zu einem gerührten 2-Liter-Chargenreaktor aus rostfreiem Stahl zugegeben. Der Reaktor besitzt zwei Inengaseinlässe (im Kopf und am Boden) und einen Auslaß am Kopf, der mit Vakuum oder einem Sammelkolben verbunden werden kann. Der Reaktor wurde mit gereinigtem Stickstoff gespült, verschlossen und auf 260°C erhitzt. Der Reaktor wurde für 60 Minuten bei 260°C gehalten. Der während des Erhitzungsprozesses erzeugte Druck wurde abgelassen. Der Reaktor wurde für 3 Stunden unter einer Decke aus gereinigtem Stickstoff bei 260°C gehalten. Das Polymer wurde dann unter einem Druck von 345 kPa (50 psi) durch ein Ventil am Boden des Reaktors in ein Wasserbad extrudiert. Beispiele, um dreiarmige Stern-Blockcopolymere herzustellen, sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

TABELLE I
Dreiarmige Stern-Blockcopolymere

Vergleichsbeispiel	1	2	3	4	5	6
Caprolactam, g	720	675	640	630	540	720
Jeffamine T-3000, g	80	225	160	270	360	---
Charge 6833-2[1], g						180
Entionisiertes Wasser, g	300	200	200	300	150	300
Differentialscanningkalorimetrie						
T_m, °C	216	214	217	214	213	216
T_c, °C	181	171	171	159	155	171

[1] Ein Analog von Jeffamine T-3000, mit der Ausnahme, daß das Molekulargewicht etwa 10.000 g/mol beträgt.

Vergleichsbeispiel 7

[0034] Ein weiteres Vergleichsbeispiel einer typischen Charge ist Vergleichsbeispiel 7: Caprolactam 720 g, IRGANOX 1098 1,8 g, JEFFAMINE D2000 180 g und 4 Tropfen hypophosphorige Säure in 300 g entionisiertem Wasser wurden zu einem gerührten Zwei-Liter-Chargenreaktor aus rostfreiem Stahl zugegeben. Der Reaktor wurde für 30 Minuten mit gereinigtem Stickstoff gespült, verschlossen und auf 250°C erhitzt. Der Reaktor wurde für 60 Minuten bei 250°C gehalten. Der während des Erhitzungsprozesses erzeugte Druck wurde abgelassen. Der Reaktor wurde für 2 Stunden unter einer Decke aus gereinigtem Stickstoff bei 250°C gehalten. Das Polymer wurde dann unter einem Druck von 345 kPa (50 psi) durch ein Ventil am Boden des Reaktors in ein Wasserbad hinein extrudiert. Neben Vergleichsbeispiel 7 werden in Tabelle IIA weitere Vergleichsbeispiele unter Verwendung eines difunktionellen Polyetherpolyamins angegeben. Beispiel 8 ist ein Vergleichsbeispiel, das kein Diamin verwendet, um ein Homopolymer aus Nylon-6 zu ergeben. Man kann sehen, daß die T_m- und T_c-Werte ziemlich vergleichbar sind mit den Werten der linearen Blockcopolymere dieser Erfindung. Tabelle IIB, die Vergleichsbeispiele 10 bis 12 darstellt, zeigt ähnliche lineare Blockcopolymere, in denen das Diamin unterschiedliche Ethylenoxid(EO)- und Propylen(PO)-Zusammensetzungen besitzt.

TABELLE IIA
Lineare Blockcopolymere

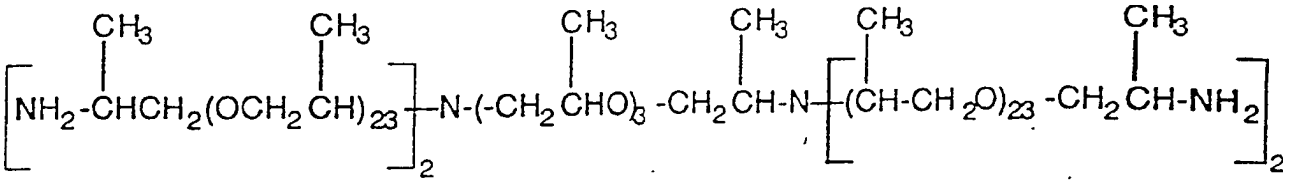
Vergleichsbeispiel	7	8	9
Caprolactam, g	720	1000	810
Jeffamine D-2000, g	180	---	90
Entionisiertes Wasser, g	300	300	300
Differentialscanningkalorimetrie			
T_m, °C	216	213	214
T_c, °C	169	173	175

TABELLE IIB
Lineare Blockcopolymere; 80% Nylon-6; 20% statistisches EO/PO-Diamin

Vergleichsbeispiel	10	11	12
Ursprüngliche Polyol-			
zusammensetzung % EO	20	40	60
% PO	80	60	40
Differentialscanningkalorimetrie			
T_m, °C	215	215	216
T_c, °C	180	180	180

BEISPIEL 13

[0035] Beispiel 13 veranschaulicht die Verwendung eines Polyethertetramins, um ein vierarmiges Stern-Blockcopolymer gemäß dem Verfahren von Vergleichsbeispiel 1 herzustellen. Das Tetramin hat die Formel:



[0036] Die Herstellung und Ergebnisse sind zusammengefaßt in Tabelle III.

TABELLE III
Vierarmige Stern-Blockcopolymere

Beispiel	13
Caprolactam, g	720
5800 g/mol MG Polyethertetramin, g	160
Entionisiertes Wasser, g	300
Differentialscanningkalorimetrie	
T_m, °C	214
T_c, °C	175

[0037] Alle Copolymere, die 25% oder weniger Polyetheramin enthielten, verwendet in den obigen Tabellen, erzeugten zähe, duktile, elastomere Polymere. Denjenigen, die mehr als 25% enthielten, schien im allgemein signifikante Kohäsionsfestigkeit unmittelbar nach Austrag aus dem Reaktor, aber vor dem Ausformen zu fehlen.

[0038] Bei Einarbeitung ansteigender Mengen von Polyetheraminen nahm der Kristallschmelzpunkt des resultierenden Copolymers nicht ab. Typischerweise erzeugten segmentierte Blockcopolymere Copolymere, in denen ansteigende Mengen an Polyetheramin den Kristallschmelzpunkt des Copolymers senken. Da die Triblockcopolymere einen höheren Kristallschmelzpunkt beibehalten, sollten sie eine höhere Gebrauchstemperatur haben als ein segmentiertes Blockcopolymer. Dieser Effekt zeigt den inhärenten Vorteil von polyamidopolyfunktionellen Amin-Blockcopolymeren gegenüber Polyetheramidsegmentierten Blockcopolymeren, insbesondere bei technischen Hochleistungsanwendungen.

[0039] Reaktionen werden durchgeführt bei 250°C unter Stickstoff mit Wasser in einem Zwei-Liter-Autoklaven aus rostfreiem Stahl.

[0040] Genauer werden Reaktanten und Wasser eingebracht, dann wurde für 30 Minuten gespült, gefolgt von Erhitzen bei 250°C für 2 Stunden, um die Ringöffnung des Caprolactams mit Wasser zu ermöglichen. Nachdem das Wasser langsam abgeblasen worden ist, werden die Reaktanten bei dieser Temperatur für eine zusätzliche Stunde gehalten, um den Abschluß der Reaktion zu ermöglichen. Alle extrudierten Produkte sind weiß und halbzäh mit einem Bereich von Anfangsviskositäten. Wasserextraktionen werden an allen Produkten durchgeführt, um nicht-umgesetztes Ausgangsmaterial zu entfernen, zusätzlich zu Hochvakuumtrocknungen. Copolymer-Strukturen werden spektroskopisch bestätigt. Tabelle IV zeigt die prozentuale Zusammensetzung und die Ergebnisse jeder Reaktion. In jedem Durchlauf wurden drei Tropfen hypophosphorige Säure, 2,0 g IRGANOX 1098 und 300 g entionisiertes Wasser zugegeben.

TABELLE IV
Polyamidopolyetheramine aus Polyethylenglykoldiaminen

Vergleichsbsp.	Caprolactam (g)	Polyetheramin	Gramm	Aussehen des Produktes
14	800	ET-3000	200	Perlweiß
15	650	ET-3000	350	Weiß
16	800	ED-2001	200	Weiß
17	800	ED-4000	200	Weiß
18	425	ED-6000	75	Weiß
19	850	EDR-148	150	Weiß
20	950	EDR-148	50	Weiß
21	850	BASF Poly*	150	Weiß

* THF 1100 - Ein Polyetherdiamin auf der Basis von Poly(tetrahydrofuran) mit einem Molekulargewicht von 1100.

[0041] Wenn Diamine mit niedrigem Molekulargewicht in einem merkbaren Umfang verwendet werden, wie etwa EDR-148, werden Produkte mit niedrigem Molekulargewicht erhalten. Die Produkte sind weiße Feststoffe bei Raumtemperatur und Titrationen zeigten, daß sie Diamine sind. Vergleichsbeispiel 19 hatte z. B. eine Säurezahl von weniger als 0,01 mval/g und eine Aminzahl von 1,5 mval/g.

[0042] Das heißt: wenn ein Polyetheramin mit einer zweibasigen Säure zu Nylon-6 zugegeben wird, wird der Schmelzpunkt beträchtlich gesenkt. Dies beruht darauf, daß die Symmetrie der kristallinen Region in Nylon-6 gestört ist. Die kristalline Region bleibt in den Kombinationen intakt, wenn keine zweibasige Säure eingesetzt wird.

[0043] In den Vergleichsbeispielen 22 bis 24, zusammengefaßt in Tabelle V, werden Reaktanten und Wasser zugegeben, und anschließend wird für 15 Minuten gespült, in einem 300-Milliliter-Autoklaven aus rostfreiem Stahl, gefolgt von Erhitzen bei 250°C für 2 Stunden. Nachdem das Wasser langsam abgeblasen worden ist, werden die Reaktanten bei dieser Temperatur für eine zusätzliche Stunde gehalten. In jedem Durchlauf wurden 0,25 g IRGANOX 1098 und 50 g entionisiertes Wasser zugegeben.

TABELLE V
Polyamidopolyetheramine

Vergleichsbsp.	Laurolactam (g)	Polyetheramin	Gramm	Aussehen des Produkts
		Triamin (Sternblock)		
22	80	ET-3000	20	Schmutzig-weiß
23	75	T-3000	25	Hellgrau
		Diamin (Linearblock)		
24	85	BASF Poly	15	Weiß

[0044] Vergleichsbeispiel 25, zusammengefaßt in Tabelle VI, ist ein zusätzliches Triamin(Sternblock)-Beispiel. Wie in Tabelle IV werden in ähnlicher Weise, wenn Triamine mit niedrigem Molekulargewicht in einem merkbaren Umfang verwendet werden, Produkte mit niedrigem Molekulargewicht erhalten. Die Produkte waren bei Raumtemperatur weiße Feststoffe.

TABELLE VI
Reaktionen mit Aminen mit niedrigem Molekulargewicht

Vergleichsbsp.	Caprolactam (g)	Amin	Gramm	Wasser,g	Aussehen des Produktes
25	450	T-403	50	175	Weiß

BEISPIEL 26

[0045] Das folgende Beispiel beschreibt die Herstellung eines octafunktionellen Amins.

Herstellung von Acht-Mol-Propylenoxid-Addukt von Saccharose

[0046] 2,27 kg (5 lb) Saccharose wurden in einen 38-Liter(10-Gallonen)-Kessel eingebracht, der anschließend mit vorgereinigtem Stickstoff gespült wurde. Der Reaktor wurde anschließend auf 21,1°C (70°F) erhitzt und 82 g Triethylamin wurden zugegeben. Propylenoxid (PO, 9,2 kg (20,3 lb)) wurde anschließend bei 110–115°C bei 345 kPa (50 psi) zugegeben Ungefähr 11,5 Stunden waren für die Zugabe des PO erforderlich. Die Reaktionsmischung wurde anschließend für 3 Stunden bei 110–115°C digeriert und mit Stickstoff für 30 Minuten gespült. Eigenschaften des Endproduktes waren wie folgt:

Eigenschaften

Gesamtamin, mval/g	0,025
Hydroxylzahl, mg KOH/g	577
Wasser, Gew.-%	0,028

Herstellung von 40-Mol-PO-Addukt von Saccharose

[0047] 6,8 kg (15 lb) des Saccharose.8PO-Initiators und 302,4 Gramm 45%-iges wäßriges Kaliumhydroxid wurden in einen 38-Liter(10-Gallonen)-Reaktor eingebracht, der anschließend mit einem vorgereinigten Stickstoff gespült wurde. Der Reaktor wurde anschließend auf 110–115°C erhitzt und der Initiator auf einen Wassergehalt von weniger als 0,1% unter Verwendung von sowohl Vakuum- als auch Stickstoff-Strippen getrocknet. Propylenoxid (16,4 kg/36,3 lb) wurde anschließend bei 110–115°C bei 345 kPa (50 psig) über einen dreistündigen Zeitraum zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde anschließend bis zur Einstellung eines Gleichgewichtsdruckes digeriert und mit Stickstoff für 30 Minuten gespült. Das alkalische Produkt wurde bei 95°C durch zweistündiges Rühren mit Adsorptionsmittel 1089 Magnesol 30/40 neutralisiert, das zu einer wäßrigen Aufschlämmung zugegeben wurde. Di-t-butyl-p-cresol (11,6 g) wurde anschließend zugegeben, um das Polyol zu stabilisieren. Das neutralisierte Produkt wurde anschließend bei 110°C bis zu minimalem Druck Vakuum-gestrippt, Stickstoff-gestrippt und filtriert. Die Eigenschaften des Endproduktes waren wie folgt:

Eigenschaften

Hydroxylzahl, mg KOH/g		166
Wasser, Gew.-%		0,09
pH in 10:6 Isopropanol-Wasser		7,2
Ungesättigtheit, mval/g		0,017
Farbe, Gardner		6
Natrium, ppm		1,1
Kalium, ppm		5,6
Viskosität, °C, cs	25	1496
	38	574

[0048] Dieses Polyol wurde mit einem Verfahren aminiert, wie beschrieben in U.S.-Pat. Nr. 3,654,370. Das resultierende Amin hatte die unten angegebenen Eigenschaften.

Primäres Amin, mval/g	2,80
Gesamtamin, mval/g	2,95
Acetylierbare Verbindungen insgesamt, mval/g	2,99

[0049] Zu einem Zwei-Liter-Autoklaven wurden 280 Gramm Caprolactam, 70 g des octafunktionellen Amins, 50 ml Wasser und zwei Tropfen hypophosphorige Säure zugegeben. Der Inhalt wurde für zwei Stunden bei 260°C erhitzt, das Wasser wurde abdestilliert und der Inhalt eine zusätzliche Stunde bei 260°C erhitzt, um ein gelbes sprödes Produkt zu liefern. Dieses Produkt, 150 g, wurde mit Caprolactam, 300 g, 50 ml Wasser und zwei zusätzlichen Tropfen hypophosphoriger Säure bei 250°C für 2 Stunden erhitzt. Der Dampf wurde abgezogen und der Inhalt eine zusätzliche Stunde bei 250°C erhitzt und anschließend extrudiert. Ein gelbes, sehr zähes Polyamid wurde erhalten. Drei Durchläufe mit Laurolactam und dem octafunktionellen Amin in Gewichtsverhältnissen von 85 : 15, 90 : 10 und 92 : 8 lieferten spröde Produkte, was anzeigte, daß das Molekulargewicht niedrig war. Dies legt nahe, daß die Präpolymer-Technik, die für das Caprolactam beschrieben ist, die beste Methode für sehr hochfunktionelle Amin-Addukte ist.

Vergleichsbeispiele 27 bis 30

Herstellung von AB-Diblock-Copolymeren von Nylon-6-Jeffamine®-Monoaminen

[0050] Der Einbau von Polyethermonoaminen in Nylon-6 erzeugt ein Nylon, das bei der Kompatibilisierung von Nylons mit anderen Polymeren verwendet werden kann. Diese Materialien haben auch antistatische Anwendungen. Die Herstellung von Copolymeren ist dieselbe wie in der Herstellung von früheren Sternblock-Nylon-6-Materialien. In jedem Durchlauf wurden 3 Tropfen hypophosphorige Säure und 1,5 g IRGANOX 1098 zugegeben.

TABELLE VII
Herstellung von Diblock-Copolymeren unter Verwendung von Monoaminen

Vergleichsbsp.	Caprolactam	Polyetheramin	Wasser, g	Aussehen des Produkts
27	950 g	M-1000, 50 g	300	Weiß
28	900 g	M-600, 100 g	300	Weiß
29	900 g	M-2070, 100 g	300	Weiß
30	900 g	M-2005, 100 g	300	Schmutzig-Weiß

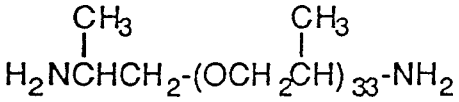
GLOSSAR

[0051] BASF Poly (THF 1100) α,ω-Bis-(3-aminopropyl)poly(THF)-1100

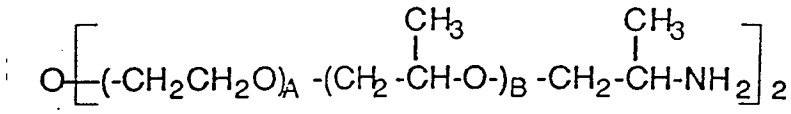
NH_2-$(CH_2)_3$-$O(CH_2CH_2CH_2CH_2O)_{13}$-$(CH_2)_3$-$NH_2$

[0052] IRGANOX Komplexer Stabilisator mit hohem Molekulargewicht, vertrieben von Ciba-Geigy Corporation, verwendet als ein Antioxidationsmittel.

[0053] JEFFAMINE®- D-2000-Amin Diamin, vertrieben von Texaco Chemical Company, mit der folgenden Struktur:



[0054] JEFFAMINE®- D-2001-Amin Polyalkylenglykoldiamin mit der Formel:
Formel ED



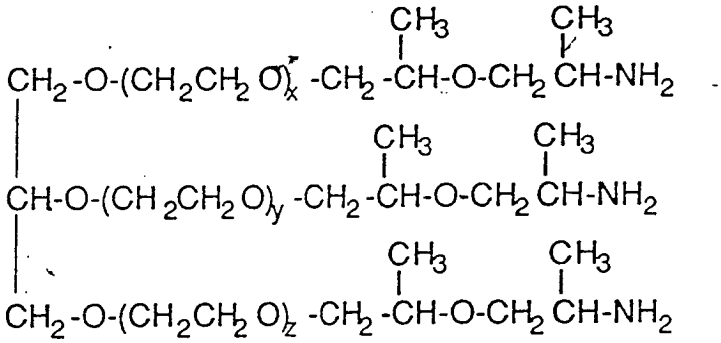
wobei A = 21 und B = 0,75.

[0055] JEFFAMINE®- ED-4000-Amin Polyalkylenglykoldiamin mit der Formel ED, in der A = 2 und B = 0,75.

[0056] JEFFAMINE®- ED-6000-Amin Polyalkylenglykoldiamin mit der Formel ED, in der A = 63 und B = 0,75.

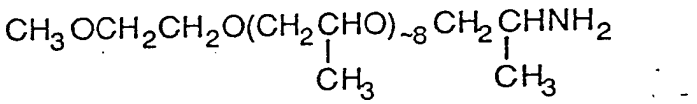
[0057] JEFFAMINE®- EDR-148-Amin Triethylenglykoldiamin, hergestellt von Texaco Chemical Company.

[0058] JEFFAMINE®- ET-3000-Amin Polyalkylenglykoltriamin der Formel:

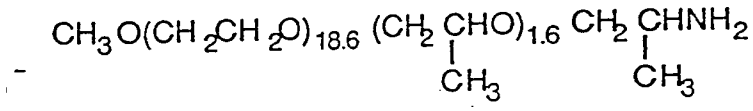


wobei x + y + z = 58,2.

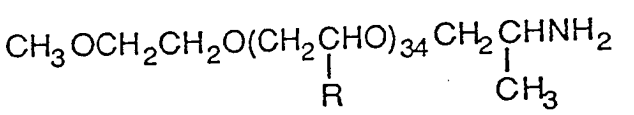
[0059] JEFFAMINE®-M-600-Amin



[0060] JEFAMINE®-M-1000-Amin

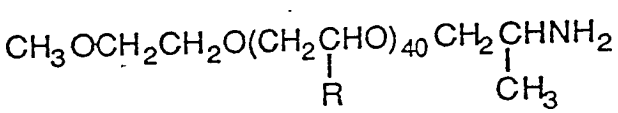


[0061] JEFFAMINE®-M-2005-Amin



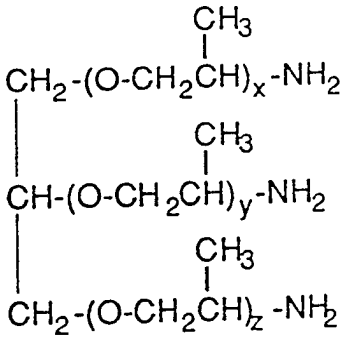
R = 5% H, 95% CH_3

[0062] JEFFAMINE®-M-2070-Amin



R = 70% H,30% CH_3

[0063] JEFFAMINE®- T-3000-Amin Teilweise aminiertes Polyol mit 1,0 mval/g acetylierbaren Verbin dungen insgesamt, einem Gesamtamingehalt von 0,99 mval/g und einem primären Amingehalt von 0,093 mval/g mit der Formel:



in der x + y + z = 46,4.

[0064] JEFFAMINE®- T-403-Amin Ein Analog von Jeffamine-T-3000-Amin mit einem Molekulargewicht von etwa 400.

Patentansprüche

1. Amidoamin, hergestellt durch Reaktion
(1) wenigstens eines cyclischen Lactams mit p-(CH_2)-Gruppen, wobei p von 2 bis 11 ist, mit
(2) einem Etheramin mit k Polyetheramin-Armen, wobei k ausgewählt ist aus der Gruppe, die 4 bis 8 umfaßt, und wobei jeder Polyetheramin-Arm in einer primären Amingruppe endet,
wobei das Amidoamin ebenfalls k Polyetheramin-Arme besitzt, wobei k wie oben ist und wobei jeder Polyetheramin-Arm in einer primären Amingruppe endet.

2. Amidoamin nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß k von 4 bis 6 ist.

3. Amidoamin nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyetheramin-Arm nur Oxyalkylen-Gruppen umfaßt.

4. Amidoamin nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyetheramin-Arm Oxyalkylen-Gruppen und Alkylen-Gruppen umfaßt, wobei die Alkylen-Gruppen von 2 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisen.

5. Amidoamin nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxyalkylen-Gruppen in den k Polyetheramin-Armen Reste sind, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und Mischungen derselben umfaßt.

6. Amidoamin nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxyalkylen-Gruppen in den k Polyetheramin-Armen Reste sind, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die Ethylenoxid, Propylenoxid und Mischungen derselben umfaßt.

7. Amidoamin nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxyalkylen-Gruppen in den k Polyetheramin-Armen Propylenoxid-Reste sind.

8. Verfahren zur Herstellung eines Amidoamins nach Anspruch 1, welches umfaßt, daß
wenigstens ein cyclisches Lactam mit p-(CH_2)-Gruppen, wobei p von 2 bis 11 ist, mit
einem Etheramin mit k Polyetheramin-Armen umgesetzt wird, wobei k ausgewählt ist aus der Gruppe, die 4 bis 8 umfaßt, und wobei jeder Polyetheramin-Arm in einer primären Amingruppe endet, wobei das Amidoamin ebenfalls k Polyetheramin-Arme besitzt, wobei k wie oben ist und wobei jeder Polyetheramin-Arm in einer primären Amingruppe endet.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen