



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 228 288 A1

4(51) C 08 L 77/02
C 08 G 69/48

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 L / 264 373 3

(22) 21.06.84

(44) 09.10.85

(71) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, 4220 Leuna 3, DD

(72) Schade, Hubert, Dr. Dipl.-Chem.; Schumacher, Siegfried, Dr. Dipl.-Chem.; Hager, Werner, Dr. Dipl.-Chem.;
Braun, Dieter, Dr. Dipl.-Chem.; Grundmann, Horst, Dr. Dipl.-Chem.; Voigt, Johanna; Zabel, Joachim, Dr.
Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von hochviskosen antielektrostatischen Polyamid-6-Formmassen

(57) Die Herstellung von hochviskosen antielektrostatischen Polyamid-6-Formmassen, die vorzugsweise für die Herstellung von Folien für die Lebensmittelindustrie eingesetzt werden, erfolgt durch Kuppeln in der Schmelze von alternierenden Maleinsäureanhydrid/Olefin-Copolymerisat mit OH-gruppenhaltigem hochmolekularem Polyäthylen bzw. Polypropylenoxid oder verseiften Äthylenvinylacetat-Copolymeren mit Polyamid-6, wobei das Maleinsäureanhydrid/Olefin-Copolymerisat als Lösung in Ketonen, Alkoholen oder Wasser zum Einsatz kommt.

VEB Leuna-Werke
"Walter Ulbricht"

Leuna,

LP 83137

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von hochviskosen antielektrostatischen Polyamid-6-Formmassen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die erfindungsgemäss hergestellten Produkte werden als Formmassen zur Herstellung von antielektrostatischen Folien, Halbzeugen und Spritzgussteilen eingesetzt.

Charakteristik der bekannten technischen Loesungen

Zur Herstellung von hochviskosem antielektrostatischen Polyamid-6 ist bereits bekannt (WP 205441), ein Polyamid-6 mit einer relativen Loesungsviskosität kleiner/gleich 3,4 mit 0,5 bis 8 % eines polymeren Äthylenoxids und/oder Propylenoxids eines mittleren Molekulargewichtes von 500 bis 50000, die ueber mindestens eine freie OH-Gruppe verfuegen und/oder total- oder teilverseifte Copolymere des Äthylens mit Vinylacetat mit einem Ausgangsestergehalt von 15 bis 50 % und

21. JUN 1984 *179803

OH-Zahlen von 100 bis 350 mg KOH/g und Schmelzindices von 1 bis 200 g/10 min. (gemessen nach TGL 20996 bei 190°C und 2,16 kp Belastung) und 0,05 bis 5 % eines alternierenden Copolymerisats aus Maleinsäureanhydrid und einem alpha-Olefin der allgemeinen Formel $\text{CH}_2 = \text{C} \begin{smallmatrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{smallmatrix}$, in der R_1 und R_2 aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit ein bis zehn Kohlenstoffatomen und/oder Wasserstoff oder R_1 ein Wasserstoffatom und R_2 eine Ester- oder Aethergruppe darstellen, in der Schmelze bei Temperaturen bis 300°C umzusetzen. Aus diesem Material hergestellte Folien weisen gute physikalische Eigenschaften ohne störende elektrostatische Aufladung auf.

Das alternierende Maleinsäureanhydrid/alpha-Olefin-Copolymerisat wird dabei als Pulver in die Polyamidschmelze eingearbeitet. Obwohl die Einarbeitung im allgemeinen über Doppelschneckenextruder mit sehr guter Mischwirkung erfolgt, lassen sich an den aus diesem Material hergestellten Folien Inhomogenitäten feststellen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Herstellung eines hochviskosen Polyamid-6 mit antielektrostatischen Eigenschaften der daraus hergestellten Fertigprodukte und hoher Homogenität speziell der daraus hergestellten Folien.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es bestand die Aufgabe, ein antistatisches, hochviskoses Polyamid-6 durch Vernetzung von niedrigviskosem Polyamid-6 in der Schmelze herzustellen und dabei eine sehr hohe Homogenität zu erreichen.

Die Aufgabe wird durch die Herstellung von hochviskosen antistatischen Polyamid-6-Formmassen aus Polyamid-6 einer relativen Lösungsviskosität von kleiner/gleich 3,4 durch Umsatz in der Schmelze bei Temperaturen bis zu 300°C mit 0,5 bis 8% eines polymeren Äthylenoxids und/oder Propylenoxids eines mittleren Molekulargewichtes von 500 bis 50000, die über mindestens

eine freie OH-Gruppe verfuegen und/oder total- oder teilverseifte Copolymere des Aethylens mit Vinylacetat mit einem Ausgangsestergehalt von 15 bis 50 % und OH-Zahlen von 100 bis 350 mg KOH/g und Schmelzindices von 1 bis 200 g/10 min und 0,05 bis 5 % eines alternierenden Copolymerisats aus Maleinsaeureanhydrid und einem alpha-Olefin der allgemeinen Formel $\text{CH}_2 = \text{C} \begin{smallmatrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{smallmatrix}$, in der R_1 und R_2 aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit ein bis zehn Kohlenstoffatomen und/oder Wasserstoff oder R_1 ein Wasserstoffatom und R_2 eine Ester- oder Aethergruppe darstellen, erfindungsgemaess dadurch geloest, dass man das Copolymerisat aus Maleinsaeureanhydrid und einem alpha-Olefin in geloester Form in die Polyamidschmelze einarbeitet, wobei man solche Loesungsmittel wie primaere Alkohole mit ein bis zehn Kohlenstoffatomen und/oder Wasser einsetzt, die die Copolymerisate unter Halbesterbzw. Dicarbonsaeurebildung loesen und die das Anhydrid unter den Bedingungen der Polyamidschmelze zurueckbilden.

Als Loesungsmittel fuer die Copolymerisate koennen Ketone, vorzugsweise Aceton und Methylaethylketon, eingesetzt werden. Als primaere Alkohole, die die Copolymerisate unter Halbesterbildung loesen, werden vorzugsweise Methanol, Aethanol, n-Propanol, n- und iso-Butanol eingesetzt. Die Rueckbildung der Anhydride setzt z.B. beim Methylhalbester des Copolymerisats aus Maleinsaeureanhydrid und Propylen bereits wenig ueber 100°C ein. Bei n-Butanol liegt das Maximum ueber 200°C.

Das erfindungsgemaesse Verfahren wird zweckmaessigerweise auf einem Doppelschneckenextruder durchgefuehrt. Es ist aber auch moeglich, entsprechend ausgeruestete Einzelschneckenextruder einzusetzen. Die Loesung wird dem Extruder an einer Stelle zugefuehrt, an der das Polyamid im wesentlichen aufgeschmolzen ist. Die Zufuehrung kann unter Druck oder aber auch drucklos erfolgen, indem die Loesung direkt auf die Schmelze getropft und das Loesungsmittel sofort abdestilliert wird. Im ersten Fall muss das Loesungsmittel durch eine nachgeschaltete Entgasungszone abgezogen werden. Aber auch im zweiten Fall, der drucklosen Zugabe, ist eine nachgeschaltete

Vakuumentgasung zweckmaessig.

Die Loesungen enthalten 10 bis 30 % Copolymerisat, hoeherprozentige Loesungen lassen sich wegen ihrer hohen Viskositaet schlecht dosieren, niedere Konzentrationen sind unoekonomisch. Die Vernetzung erfolgt bei Temperaturen von 220 bis 300°C, vorzugsweise bei 255 bis 285°C. Das vernetzte Polyamid wird in der Regel als Strang extrudiert und nach der Kuehlung zu Granulat zerkleinert. Es ist auch moeglich, den Vernetzungsprozess direkt mit der Halbzeugherstellung zu koppeln und so z.B. Rundstangen grossen Durchmessers herzustellen. Es ist weiterhin moeglich, die Alkoxidanlagerungsprodukte ebenfalls mit dem gleichen Loesungsmittel wie die Maleinsaeureanhydrid/Olefincopolymerisate zu loesen und diese Mischung in die Polyamidschmelze einzuarbeiten.

Ausfuehrungsbeispiele

Beispiel 1

In einem Doppelschneckenextruder System Leistritz wurden 12 kg/h Polyamid-6 einer relativen Loesungviskositaeet von 2,67 dosiert und aufgeschmolzen. Am Zylinder wurden vom Einzug beginnend folgende Solltemperaturen eingestellt:

230; 260; 250; 255; 260; 260; 260; 260; 250°C.

Weiterhin wurde mit einer Kolbendosierpumpe in die Schmelze pro Stunde eine Loesung aus 0,048 kg alternierendem Copolymerisat aus Maleinsaeureanhydrid und Propen (mittleres Molekulargewicht = 10000) und 0,24 kg eines Anlagerungsproduktes von Aethylenoxid am Palmitylamin mit einem mittleren Molekulargewicht von 1500 in 250 g Aethanol eingespritzt. Das Produkt wurde aufgeschmolzen, zu Straengen extrudiert, mit Wasser gekuehlt und granuliert.

Die Einspritzung erfolgte bei 33 % der Schneckenlaenge, gerechnet vom Einzug an. Die Entgasung erfolgte bei 85 % der Schneckenlaenge.

Das Produkt hatte eine relative Loesungviskositaeet von 4,45.

Die daraus hergestellten Folien zeichnen sich durch grosse Gleichmaessigkeit und gute Verarbeitbarkeit aus. Das Material ist antielektrostatisch.

Beispiel 2

In einem Doppelschneckenextruder E2-125 des VEB Trusioma Karl-Marx-Stadt wurden gemaess Beispiel 1 250 kg/h Polyamid-6 einer relativen Loesungviskositäet von 2,62 mit 13,2 kg/h eines verseiften Aethylenvinylacetat Copolymerisats mit einem Restvinylacetatgehalt von 0,6 Gew.% und einem Schmelzindex von $i = 67$ g/10 min verarbeitet. Bei 50 % der Schneckenlaenge befindet sich ein offener Stutzen. In diesen wurden 5 l/h einer 20 %igen waessrigen Loesung eines alternierenden Maleinsaeureanhydrid/Propen-Copolymerisats eines mittleren Molekulargewichtes von 8000 mit einer Pumpe auf die Schmelze dosiert. Das Wasser verdampfte zum groessten Teil sofort. Bei 75 % der Schneckenlaenge erfolgte noch eine Vakuumentgasung der Schmelze.

Das erhaltene Produkt laesst sich sehr gut zu Folien verarbeiten, die sich sehr gut verschweissen lassen und eine hohe Gleichmaessigkeit besitzen. Aus diesem Material hergestellte Formteile besitzen eine gute Schlagzaehigkeit.

Die Folien koennen zu Kunstdaermen verarbeitet werden, wobei auf den ueblichen Abbindeautomaten keine stoerenden elektrostatischen Aufladungen auftreten.

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Herstellung von hochviskosen antielektrostatischen Polyamid-6-Formmassen aus Polyamid-6 einer relativen Viskosität kleiner/gleich 3,4 durch Umsatz in der Schmelze bei Temperaturen bis zu 300°C mit 0,5 bis 8 % eines polymeren Äthylenoxids und/oder Propylenoxids eines mittleren Molgewichtes von 500 bis 50000, die über mindestens eine freie OH-Gruppe verfügen und/oder total- oder teilverseifte Copolymere des Äthylens mit Vinylacetat mit einem Ausgangsestergehalt von 15 bis 50 % und OH-Zahlen von 100 bis 300 mg KOH/g und Schmelzindices von 1 bis 200 g/10 min und 0,05 bis 5 % eines alternierenden Copolymerisats aus Maleinsäureanhydrid und einem α -Olefin der allgemeinen Formel $\text{CH}_2 = \text{C} \begin{smallmatrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{smallmatrix}$, in der R_1 und R_2 aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit ein bis zehn Kohlenstoffatomen und/oder Wasserstoff oder R_1 ein Wasserstoffatom und R_2 eine Ester- oder Äthergruppe darstellen, dadurch gekennzeichnet, dass man das Copolymerisat aus Maleinsäureanhydrid und einem α -Olefin in gelöster Form in die Schmelze einarbeitet, wobei man solche Lösungsmittel wie primäre Alkohole mit ein bis zehn Kohlenstoffatomen und/oder Wasser einsetzt, die die Copolymerisate unter Halbesterbzw. Dicarbonsäurebildung lösen und die das Anhydrid unter den Bedingungen der Polyamidschmelze zurückbilden.