



Patent dodatkowy  
do patentu

Kl. 39b<sup>5</sup>, 41/02

Zgłoszono: 29.X.1969 (P 136 569)

Pierwszeństwo: 30.X.1968 Niemiecka  
Republika  
Federalna

MKP C08g 41/02

Opublikowano: 20.XII.1973

Współtwórcy wynalazku: Johannes Schneider, Wolfgang Pungs

Właściciel patentu: Dynamit Nobel Aktiengesellschaft, Troisdorf (Niemiecka Republika  
Federalna)

Termoplastyczne, przezroczyste tłoczywo poliamidowe

1

Przedmiotem wynalazku jest termoplastyczne, przezroczyste tłoczywo poliamidowe.

Znane obecnie bezpostaciowe, termoplastyczne tłoczywa poliamidowe są mało przydatne do wytwarzania pustych wyrobów, gdyż z tworzyw tych można otrzymać tylko po-  
łożółtkę, łamliwe wyroby. W wielu dziedzinach zastosowań, a zwłaszcza w grupie opakowań, pożądane jest jednak, aby  
puste wyroby, otrzymane z tłoczyw poliamidowych, były  
jasne i przezroczyste, aby posiadały gładką i równomierną  
powierzchnię, aby można było pieczętować je na gorąco  
i aby posiadały one małą przepuszczalność dla gazów. Po-  
nadto powinny one odznaczać się sztywnością i nie wyka-  
zywać skłonności do odkształcania się.

Bezpostaciowe poliamidy z kwasu tereftalowego i 2,2,4-  
trójmetylosześciometylenodwuaminy i/lub 2,4,4-trójmetylo-  
sześciometylenodwuaminy, opisane w opisie patentowym  
Stanów Zjednoczonych nr 3150117, nie nadają się do wyżej  
wymienionych celów, gdyż przy wytłaczaniu zabarwiają się,  
a przy rozdmuchiwaniu przyklejają do narzędzia formującego  
a otrzymywane z nich puste wyroby posiadają jamy skurczo-  
we. Ponadto tłoczywa te wykazują skłonność do pęcznienia  
przy przerabianiu ich metodą rozdmuchiwania.

Również zastąpienie części trójmetylosześciometyleno-  
dwuaminy przez sześciometylenodwuaminę, tak jak podano  
to w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych nr 3294758,  
nie powoduje żadnego istotnego polepszenia własności tło-  
czyw poliamidowych.

Do otrzymywania tłoczyw poliamidowych można stoso-  
wać jako jeden składnik estry dwuarylowe lub dwualkilowe  
kwasu tereftalowego lub izoftalowego, zamiast samego kwasu

2

tereftalowego albo izoftalowego a jako drugi składnik  
wyżej wymienione dwuaminy. Z tłoczywa o takim składzie,  
posiadającego współczynnik lepkości 130–160, oznaczony  
w temperaturze 25°C według DIN35727 w roztworze, zawie-  
rającym 0,5% wagowych tłoczywa w m-krezolu, można  
otrzymać puste wyroby, odznaczające się sztywnością i prze-  
zroczystością. Tłoczywa takie, o podanym zakresie lepkości,  
posiadają jednak nienajlepszą płynność przy rozdmuchiwa-  
niu, prowadzonym w temperaturze 190–220°C.

Tłoczywa, zawierające jako jeden składnik bezpostacio-  
wy poliamid, którego część kwasową stanowi dwuzasadowy,  
aromatyczny kwas dwukarboksylowy a część aminową odpo-  
wiednio 2,2,4- i/lub 2,4,4-trójmetylosześciometylenodwuami-  
na albo nierozgałęzioną alifatyczną aminą, zawierającą 6–12  
atomów węgla, a jako drugi składnik poliamid typu Nylonu,  
nie nadają się do otrzymywania pustych wyrobów o dobrych  
własnościach mechanicznych metodą rozdmuchiwania  
w temperaturze 170–220°C. Nawet wówczas, gdy zastoso-  
wany poliamid posiada współczynnik lepkości 80–120,  
otrzymana mieszanka poddaje się źle obróbce w postaci sto-  
pu i można z niej uzyskać wyroby dmuchane tylko przy  
dużej liczbie obrotów. Otrzymane puste wyroby są przy tym  
przezroczyste tylko w pewnych warunkach.

Wymienionych wad można uniknąć, stosując do otrzymy-  
wania wyrobów dmuchanych termoplastyczne, przezroczyste  
tłoczywo polimidowe, składające się z: 40–99 części wago-  
wych, korzystnie 60–99 części wagowych bezpostaciowego  
poliamidu na bazie aromatycznych kwasów dwukarboksylo-  
wych oraz 2,2,4- i/lub 2,4,4-trójmetylosześciometylenodwu-  
aminy i alifatycznych nierozgałęzionych dwuamin o 6–12

atomach węgla, przy czym mieszanina dwuamin składa się w 70–99% wagowych z trójmetylosześciometylenodwuamin i w 1–30% wagowych z nierozgałęzionych dwuamin alifatycznych oraz 1–60 części wagowych, korzystnie 1–40 części wagowych poliamidu typu Nylonu na bazie  $\omega$ -amino-kwasów lub  $\omega$ -laktamów albo na bazie alifatycznych kwasów dwukarboksylowych i nierozgałęzionych dwuamin alifatycznych.

Z granulatu, otrzymanego z tłoczywa o wyżej wymienionym składzie można otrzymać przez rozdmuchiwanie puste wyroby o dobrej przezroczystości wówczas, gdy współczynnik lepkości bezpostaciowych składników tłoczywa wynosi 80–160. Lepkość oznacza się w temperaturze 25°C według DIN 53727 w roztworze, zawierającym 0,5% wagowych badanego produktu w m-krezolu.

Gotowa mieszanka powinna posiadać współczynnik lepkości 130–200, gdyż wówczas można prowadzić rozdmuchiwanie w temperaturze 170–230°C.

Do otrzymywania bezpostaciowych poliamidów nadają się jedno lub wielopierścieniowe kwasy, jak kwas tereftalowy i izoftalowy albo kwas 4,4'-fenoksybenzenodwukarboksylowy. Korzystne jest także stosowanie mieszanin wyżej wymienionych kwasów.

Nierozgałęziona, alifatyczna dwuamina, będąca składnikiem bezpostaciowego poliamidu, powinna zawierać 3–12 atomów węgla, korzystnie 6–12 atomów węgla w łańcuchu. Szczególnie nadają się do tego celu sześciometylenodwuamina i dziewięćmetylenodwuamina. Można także stosować mieszaniny nierozgałęzionych dwuamin alifatycznych.

Bezpostaciowe poliamidy można w zasadzie otrzymywać wszystkimi metodami, stosowanymi do wytwarzania znanych poliamidów, zawierających reszty kwasów dwukarboksylowych i reszty dwuamin.

I tak na przykład można poddać polikondensacji stężony, wodny roztwór mieszanej soli kwasu dwukarboksylowego i mieszaniny dwuamin, ogrzewając go do temperatury około 280°C w postaci stopu, początkowo pod zwiększonym a następnie pod normalnym ciśnieniem. Ten sam proces można przeprowadzić także bez uprzedniego wyodrębniania soli przez rozpuszczenie w gorącej wodzie praktycznie równomolowych ilości aromatycznego kwasu dwukarboksylowego i mieszaniny dwuamin. Ponadto można ominąć fazę ciśnieniową procesu, prowadząc kondensację wstępną soli w środowisku rozpuszczalnika o wysokiej temperaturze wrzenia, na przykład w środowisku krezolu, a w ostatnim stadium polikondensacji prowadzić proces pod zmniejszonym ciśnieniem.

Można także poddać niższy ester alkiłowy aromatycznego kwasu dwukarboksylowego reakcji z praktycznie równomolową ilością mieszaniny dwuamin, w obecności wody i z równoczesnym odszczepieniem alkoholu, a produkt reakcji poddać polikondensacji tak jak wodny roztwór soli. Zamiast niższych estrów alkiłowych można stosować estry dwuarylowe aromatycznych kwasów dwukarboksylowych, rezygnując równocześnie w tym przypadku z użycia wody. I wreszcie można także poddać dwuhalogenek aromatycznego kwasu dwukarboksylowego reakcji z równomolową ilością mieszaniny amin, prowadząc proces w normalnej temperaturze i w obecności związków o działaniu zasadowym, metodą kondensacji w roztworze lub metodą kondensacji na granicy faz.

Drugi składnik mieszanki poliamidowej stanowią częściowo krystalizujące poliamidy, znane pod wspólną nazwą "Nylonu". Należą do nich na przykład takie poliamidy, jak Nylon 6, Nylon 6,6, Nylon 6,10, Nylon 11 i Nylon 12. Jako drugi składnik poliamidu można stosować także kondensat mieszaniny, na przykład kondensat z sześciometylenodwu-

aminy (kwasu adypinowego)  $\epsilon$ -kaprolaktamu albo z sześciometylenodwuaminy (kwasu adypinowego)  $\epsilon$ -kaprolaktamu i p,p'-dwuaminodwucykloheksylometanu.

Wytwarzanie tłoczyw, będących przedmiotem wynalazku, przebiega szczególnie korzystnie w stanie stopionym. Mieszając składniki tłoczywa w stanie stopionym otrzymuje się w przeciągu krótkiego czasu jednolitą równomierną masę.

Zaleca się przy tym, aby składniki mieszać wstępnie w temperaturze pokojowej w szybkoobrotowym mieszalniku a otrzymaną mieszaninę plastyfikować w zwykłym agregacie mieszającym, na przykład w wytłaczarce o podwójnym ślimaku. Proces należy prowadzić w temperaturze 220–280°C.

Plastyfikowanie można zasadniczo prowadzić także w szybkoobrotowym mieszalniku wirowym. W tym przypadku najkorzystniej jest stosować obydwie poliamidy poddawane plastyfikowaniu, w postaci możliwie najdrobniejszego proszku lub granulatu.

Do tłoczyw, będących przedmiotem wynalazku, można także dodawać różne znane dodatki, używane do tłoczyw poliamidowych, jak na przykład barwniki, środki chroniące przed działaniem światła lub środki nadające ognioodporność.

Przykład I. Bezpostaciowy poliamid o współczynniku lepkości 110, otrzymany w znany sposób z estru dwumetylowego kwasu tereftalowego i mieszaniny, składającej się z 80% wagowych trójmetylosześciometylenodwuamin i 20% wagowych sześciometylenodwuamin plastyfikuje się w warunkach podanych w tablicy 1. Ilość dodawanego Nylonu podano w tablicy w stosunku do gotowych mieszanek.

Z otrzymanych mieszanek wydmuchano butelki o pojemności około 420 ml, w warunkach podanych w tablicy 2. Butelki badano za pomocą próby spadkowej, polegającej na określeniu wysokości, przy spadku z której butelka napełniona wodą ulega rozbiciu. Określano wysokość, przy której połowa badanych butelek uległa rozbiciu:

- a) bezpośrednio po napełnieniu ich wodą
- b) po przechowaniu ich w wodzie w ciągu 24 godzin.

Wyniki badań zestawiono w tablicy III.

Przykład II. Mieszanina dwuamin zastosowana do otrzymywania bezpostaciowego poliamidu w ramach wykonywanych prób składała się z 70% wagowych 2,2,4-trójmetylosześciometylenodwuamin i 30% wagowych sześciometylenodwuamin. Bezpostaciowy poliamid, otrzymany w znany sposób przez kondensację wyżej wymienionej mieszaniny dwuamin z estrem dwumetylowym kwasu tereftalowego, poddano plastyfikacji z Nylonem 6 lub Nylonem 6,6 w warunkach podanych w tablicy I. Dalszy przerób gotowej mieszanki odbył się w sposób opisany w przykładzie I.

2,2,4-Trójmetylosześciometylenodwuamina, używana w wyżej wymienionych przykładach do otrzymywania bezpostaciowego poliamidu może być częściowo lub całkowicie zastąpiona przez 2,4,4-trójmetylosześciometylenodwuaminę. Proces prowadzi się przy tym w tej samej temperaturze a otrzymane puste wyroby mają te same własności, co wyroby otrzymane przy użyciu samej 2,2,4-trójmetylosześciometylenodwuamin.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Termoplastyczne, przezroczyste tłoczywo poliamidowe, znamienne tym, że składa się z 40–99 części wagowych, korzystnie z 60–99 części wagowych bezpostaciowego poliamidu na bazie aromatycznych kwasów dwukarboksylowych i 2,2,4- i/lub 2,4,4-trójmetylosześciometylenodwuamin, przy czym do 30% wagowych trójmetylosześciometyleno-

dwuaminy zastąpione jest przez nierozgałęzioną dwuaminę alifatyczną oraz z 1–60 części wagowych, korzystnie z 1–40 części wagowych poliamidu typu Nylonu na bazie  $\omega$ -amino-kwasów lub  $\omega$ -laktamów albo na bazie alifatycznych kwasów dwukarboksylowych i nierozgałęzionych dwuamin alifatycznych.

2. Termoplastyczne, tłoczywo według zastrz. 1, znamien-

ne tym, że jako bezpostaciowy poliamid zawiera polikondensat kwasu tereftalowego i mieszaniny zawierającej 80% wagowych 2,2,4- i/lub 2,4,4-trójmetylosześciometylenodwuaminy i 20% wagowych sześciometylenodwuaminy.

3. Termoplastyczne tłoczywo według zastrz. 1 i 2, znamienne tym, że jako poliamid typu Nylonu stosuje się Nylon 6, Nylon 6,6, Nylon 6,10, Nylon 11 lub Nylon 12.

Tablica I

Technologiczne warunki otrzymywania mieszanek stopowych

| Przykłady                                                                                                                                              | Współ-<br>czynnik<br>lepkości | Typ<br>maszyny                                        | Temperatury cylindrów w °C |     |     |     |     |     |     |     | Ilość<br>obrotów<br>na minutę |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------------------------|----------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-------------------------------|
|                                                                                                                                                        |                               |                                                       | 1                          | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   | 8   |                               |
| 1. Ester dwumetylowy kwasu tereftalowego oraz 80% wagowych 2,2,4-i/lub 2,4,4-trójmetylosześciometylenodwuaminy i 20% wagowych sześciometylenodwuaminy+ | 110                           | Wytłaczarka R 60 Reifenhause-<br>ra; Śli-<br>mak 20 D | 190                        | 220 | 240 | 260 | 260 | 240 | 230 | 230 | 14                            |
| a) 20% wagowych Nylonu 6                                                                                                                               | 157                           | kompo-                                                | 195                        | 200 | 220 | 245 | 254 | 230 | 225 | 225 | 12                            |
| b) 40% wagowych Nylonu 6, 10                                                                                                                           | 178                           | zycja                                                 | 190                        | 220 | 240 | 255 | 245 | 245 | 230 | 225 | 14                            |
| c) 5% wagowych Nylonu 11                                                                                                                               | 160                           | 1 : 2,6                                               |                            |     |     |     |     |     |     |     |                               |
| 2. Ester dwumetylowy kwasu tereftalowego oraz 70% wagowych 2,2,4-i/lub 2,4,4-trójmetylosześciometylenodwuaminy i 30% wagowych sześciometylenodwuaminy+ |                               |                                                       |                            |     |     |     |     |     |     |     |                               |
| a) 10% wagowych Nylonu 6,6                                                                                                                             |                               |                                                       | 225                        | 240 | 270 | 270 | 265 | 240 | 235 | 220 | 12                            |
| b) 5% wagowych Nylonu 12.                                                                                                                              |                               |                                                       | 210                        | 230 | 245 | 255 | 255 | 255 | 240 | 230 | 16                            |

Tablica II

Technologiczne warunki otrzymywania dmuchanych pustych wyrobów o pojemności 420 ml w urządzeniu do rozdmuchiwania (Bekum typ E 50)

| Użyte mieszanki poliamidowe                                                                                                                            | Ilość<br>obrotów<br>na<br>minutę | Temperatury<br>cylindrów w °C |     |     |     | Dysza | Czas<br>dmucha-<br>nia<br>(sekundy) | Czas<br>postoiu<br>(sekundy) | Czas<br>wyrzu-<br>cania<br>(sekundy) | Pobór<br>prądu<br>(A) |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|-----|-----|-----|-------|-------------------------------------|------------------------------|--------------------------------------|-----------------------|
|                                                                                                                                                        |                                  | 1                             | 2   | 3   | 4   |       |                                     |                              |                                      |                       |
| 1. Ester dwumetylowy kwasu tereftalowego oraz 80% wagowych 2,2,4-i/lub 2,4,4-trójmetylosześciometylenodwuaminy i 20% wagowych sześciometylenodwuaminy+ |                                  |                               |     |     |     |       |                                     |                              |                                      |                       |
| a) 20% wagowych Nylonu 6                                                                                                                               | 24                               | 180                           | 200 | 210 | 185 | 180   | 7                                   | 6                            | 6                                    | 6,6                   |
| b) 40% wagowych Nylonu 6, 10                                                                                                                           | 24                               | 175                           | 190 | 190 | 200 | 200   | 7                                   | 6                            | 6                                    | 7                     |
| c) 5% wagowych Nylonu 11                                                                                                                               | 18                               | 180                           | 200 | 210 | 200 | 200   | 7                                   | 6                            | 6                                    | 6,5                   |
| 2. Ester dwumetylowy kwasu tereftalowego oraz 70% wagowych 2,2,4-i/lub 2,4,4-trójmetylosześciometylenodwuaminy i 30% wagowych sześciometylenodwuaminy+ |                                  |                               |     |     |     |       |                                     |                              |                                      |                       |
| a) 10% wagowych Nylonu 6,6                                                                                                                             | 24                               | 170                           | 200 | 210 | 200 | 190   | 7                                   | 6                            | 6                                    | 6,8                   |
| b) 5% wagowych Nylonu 12                                                                                                                               | 18                               | 180                           | 200 | 200 | 190 | 190   | 7                                   | 6                            | 6                                    | 6,5                   |

T a b l i c a III

Próba spadowa: wysokość spadku w m, przy której 50% butelek ulega rozbiciu  
 Pojemność butelek: 420 cm<sup>3</sup> — Liczba badanych butelek = 50  
 Materiał wypełniający: wodą o temperaturze 20° C.

| Materiał, z którego wydmuchano butelki                                                                                                                                | Ciężar butelki<br>w g | Wysokość spadku w m, przy której 50%<br>butelek ulega rozbiciu |                                                  |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
|                                                                                                                                                                       |                       | bezpośrednio                                                   | po przechowaniu<br>w wodzie w ciągu<br>24 godzin |
| 1. Ester dwumetylowy kwasu tereftalowego oraz<br>80% wagowych 2,2,4- i/lub 2,4,4-trójmetylo-<br>sześciometylenodwuaminy i 20% wagowych sześć-<br>ciometylenodwuaminy+ |                       |                                                                |                                                  |
| a) 20% wagowych Nylonu 6                                                                                                                                              | 19                    | 1,6                                                            | 1,8                                              |
| b) 40% wagowych Nylonu 6,10                                                                                                                                           | 19,5                  | 1,4                                                            | 1,4                                              |
| c) 5% wagowych Nylonu 11                                                                                                                                              | 19                    | 1,8                                                            | 1,8                                              |
| 2. Ester dwumetylowy kwasu tereftalowego oraz<br>70% wagowych 2,2,4- i/lub 2,4,4-trójmetylo-<br>sześciometylenodwuaminy i 30% wagowych sześć-<br>ciometylenodwuaminy+ |                       |                                                                |                                                  |
| a) 10% wagowych Nylonu 6,6                                                                                                                                            | 19,5                  | 1,6                                                            | 2,1                                              |
| b) 5% wagowych Nylonu 12                                                                                                                                              | 19,5                  | 1,6                                                            | 1,8                                              |