

PATENTOVÝ SPIS

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2001-3906**
(22) Přihlášeno: **26.04.2000**
(30) Právo přednosti: **03.05.1999 DE 1999/19920336**
(40) Zveřejněno: **12.06.2002**
(Věstník č. 6/2002)
(47) Uděleno: **11.02.2008**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **19.03.2008**
(Věstník č. 12/2008)
(86) PCT číslo: **PCT/EP2000/003757**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 2000/066650**

(11) Číslo dokumentu:

298 957

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:
C08G 69/00 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:
EP 0415069 A2; EP 0837088 A1; JP 5078561.

(73) Majitel patentu:
**L. BRUEGGEMANN KG SPRIT- UND CHEMISCHE
FABRIK, Heilbronn, DE**

(72) Původce:
Lehmann Dieter, Coswig, DE
Titzschkau Klaus, Wüstenrot, DE

(74) Zástupce:
Ing. Eduard Hakr, Přístavní 24, Praha 7, 17000

(54) Název vynálezu:
Způsob kondenzace polyamidů

(57) Anotace:
Způsob kondenzace polyamidů za použití přísady obsahující
karbonátové jednotky, poskytuje bezpečnou a rychlou
kondenzaci.

CZ 298957 B6

Způsob kondenzace polyamidů

Oblast techniky

5

Předkládaný vynález se týká přísad pro kondenzaci oligo- a/nebo polyamidů, jejich použití pro kondenzaci oligo- a/nebo polyamidů a způsobu kondenzace oligo- a/nebo polyamidů.

10

Dosavadní stav techniky

Polyamidy jsou makromolekuly, které obsahují jednotku --CO--NH-- v hlavním řetězci. Mohou se připravit buď ze dvou různých bifunkčních monomerních jednotek, z nichž každá obsahuje dvě identické funkční skupiny, jako je skupina --NH_2 nebo --COOH , nebo ze stejných bifunkčních monomerních jednotek, kdy každá nese nebo je schopná tvořit jednu aminoskupinu a jednu karboxylovou skupinu. Hlavním příkladem jsou polyamid 6.6 a polyamid 6. Monomerní jednotky se mohou měnit v širokém rozmezí (A. Echte, Handbuch der technischen Polymerchemie). Polyamidy se například připraví pomocí polykondenzačních reakcí nebo polymerací laktamů za otevření kruhu. Molekulová hmotnost polyamidů je silně závislá na reakčních podmínkách. Protože technické vlastnosti polyamidů závisí na jedné straně na způsobu přípravy, tj. na molekulové hmotnosti a obsahu monomeru, obsahu oligomeru a koncové aminoskupině a na druhé straně na zpracování, tj. stupni krystalizace a obsahu vody, jsou na způsob přípravy kladeny velké nároky, aby se získaly konkrétní polyamidy o konstantní kvalitě. Zejména v oblasti tváření vstřikováním je velice důležité, aby se vyloučily pevné nečistoty a gelové částice. Dále je důležité vhodné skladování za vyloučení vlhkosti a vzduchu.

Dále je obvyklé dělit přípravu polyamidů do dvou oddělených procesních kroků. Nejprve se připraví takzvaný prekondenzát, který se bude modifikovat ve druhém kroku u koncového uživatele tak, jak bude vhodné, například pomocí kondenzace za přidání přísad umožňujících dosažení požadovaných vlastností koncového produktu. Tento dvoukrokový postup je zvláště výhodný, protože se mohou v závislosti na typu zpracování upravit na míru požadované vlastnosti při zpracování. Polyamidy, které jsou například určeny pro vstřikování, mohou vykazovat vyšší index toku taveniny (MFI) než polyamidy, které se mají použít jako termoplastické extruzní materiály. Extruzní materiály mají obecně vyšší molekulové hmotnosti a mají tedy vyšší viskozitu taveniny a tedy nižší index taveniny, v porovnání taveniny a nižší index taveniny zajišťují lepší rozměrovou stabilitu, když materiál opustí trysky po extruzi. Vyšší relativní molekulové hmotnosti, vyšší viskozita taveniny a nižší index taveniny dále souvisí se zlepšenými mechanickými vlastnostmi. Zpracování pomocí vstřikování je však komplikovanější.

Existují dva způsoby kondenzace oligo- a (ko-)polyamidů, které poskytují požadované vlastnosti.

DE- 4136082, DE-A 4136083, DE-A 4136081, DE-A 4136078 a DE-A 4136079 například popisují způsoby přípravy rychle kondenzujících polyamidů. Jako přísady pro rychlou kondenzaci diisokyanátů se používají blokové diisokyanáty nebo oligo- nebo polyurethany. Další příklad úpravy viskozity polyamidové taveniny je popsán v EP-A 408957. Za účelem zvýšení viskozity laktamové taveniny se používají specifické (ko-)polyamidy, které musí být rozpustné v laktamové tavenině. M. Xanthos dále popisuje v Reactive Extrusion, Principles and Practice, Hanser, München (1992) použití epoxysloučenin pro kondenzaci polyamidů.

50

Kromě toho je známé reaktivní mísení polyamidů s polykarbonáty. A. Valenza a kol. uvádí v Intern. Polymer Processing IX 3 (1994), že polyamid 6 může za určitých podmínek reagovat s polykarbonáty. Prostřednictvím chemické reakce původně nekompatibilní polymery poskytnou kopolymery, které zvýší například odolnost polykarbonátů vůči rozpouštědlu. Reakce se však dosáhne pouze když je v polyamidu přítomen velký přebytek koncových aminoskupin. Polyami-

55

dy s koncovými karboxylovými skupinami podle popisu uvedeného v tomto dokumentu nereagují.

Konečně, Ciba-Geigy poskytla přísadu pro stabilizaci polyamidů během recyklace (EB 35–50). Avšak dostupné informace o produktu ukazují, že při vícenásobném zpracování roste index taveniny stabilizovaných polyamidů, tj. nejsou možné vícenásobné extruzní operace.

Způsoby popsané podle dosavadního stavu techniky mají různé nevýhody. Použití diisokyanátů ve volné nebo blokové formě není výhodné s ohledem na vysokou toxicitu volných sloučenin, které vyžadují zvýšená bezpečnostní opatření při použití. Dále je často velmi obtížné dávkování do výrobního zařízení. Kromě toho nejsou tyto sloučeniny tak reaktivní, aby došlo k velmi rychlé reakci, a dochází ke vzniku gelu a zesíťovací reakci, což vede k nežádoucímu kolísání kvality produktu a nehomogenitám konečného produktu. Toto může vést k potížím při spřádacích operacích.

Přidání (ko–) polyamidů je dále omezeno na taveniny laktamů uvedené výše popsané v Evropské patentové přihlášce. Toto přidávání dále vede ke zvyšování ceny konečného produktu, protože se musí přidat velké množství přísad.

Celkově modifikované polyamidy podle dosavadního stavu techniky nemají stabilní vlastnosti při zpracování během dalších výrobních kroků, tj. vícenásobné extruzní procesy jsou možné pouze za současného zhoršení mechanických vlastností. To je u mnoha aplikací nepřijatelné. Polymerní odpad během spřádacích operací například často obsahuje čistý polymer, ale může se znovu použít pouze po úpravách. Přísady popsané podle stavu techniky dále často reagují s jinými přítomnými přísadami, jak jsou stabilizátory nebo procesní přísady, což často vede k vedlejšími reakcím a nežádoucímu odbarvení. To zvyšuje cenu, protože je třeba použít další přísady.

Dalším cílem podle předkládaného vynálezu je tedy překonat problémy spojené se způsoby podle stavu techniky a poskytnout způsob kondenzace oligo a/nebo (ko–)polyamidů, který by umožnil stabilní a bezpečné nastavení požadovaných vlastností polyamidů a dále také možnost vícenásobného zpracování kondenzačního produktu.

Podstata vynálezu

Tohoto cíle bylo dosaženo pomocí způsobu kondenzace oligo– a/nebo (ko–)polyamidů, který se vyznačuje tím že se jako přísada použije sloučenina s nejméně dvěma karbonátovými jednotkami.

Způsob podle předkládaného vynálezu umožňuje kondenzaci oligo– a/nebo (ko–)polyamidů aniž by došlo k tvorbě gelu a vzniku nehomogenit. Přísady použité podle předkládaného vynálezu nejsou dále toxické nebo jsou méně toxické, než diisokyanáty a epoxysloučeniny používané dříve. Získané kondenzační produkty je možné vícenásobně zpracovávat jak v suché, tak ve vlhké formě, aniž by došlo ke zhoršení důležitých charakteristických mechanických vlastností.

Předkládaný vynález dále poskytuje použití nejméně jedné sloučeniny obsahující nejméně dvě karbonátové jednotky pro kondenzaci oligo– a/nebo (ko–)polyamidů.

Kromě toho předkládaný vynález poskytuje přísadu pro kondenzaci oligo– a/nebo (ko–)polyamidů.

Dále bude předkládaný vynález popsán podrobněji. Termín kondenzace se používá jako synonymum pro termín modifikace podle předkládaného vynálezu. Pokud není uvedeno jinak, všechny poměry se týkají hmotnosti, všechny molekulové hmotnosti jsou průměrné molekulové hmotnosti.

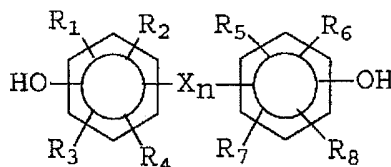
Způsob kondenzace kondenzovaných– oligo a/nebo (ko–)polyamidů se může použít u všech typů polyamidů. Mezi ilustrativní příklady patří PA 6, PA 11, PA 12, PA 6.6, PA 6.10, PA 6.11, PA 6.12, PA 6.6/6, PA 4.6, PA 6–T, PA 6.6–T, Trogamid (Creanova), částečně aromatické polyamidy a odpovídající kopolyamidy, směsi polyamidů a termoplasticky zpracovatelné aramidy. Podle předkládaného vynálezu jsou dále využitelné blokové kopolymery polyamidu a polyetheru, které se z důvodu svých zajímavých mechanických vlastností využívají v různých oblastech jako termoplastické elastomery.

S výhodou mají výchozí látky pro proces kondenzace molekulovou hmotnost vyšší, než 5000, zejména vyšší, než 10 000. Oligo– a/nebo (ko–)polyamidy, které se mají použít při procesu kondenzace, jsou s výhodou oligo– a/nebo (ko–)polyamidy, které obsahují částečně volné aminogrupy. Ty mohou být přítomny jako koncové skupiny, ale také jako postranní skupiny.

Sloučeniny obsahují nejméně dvě karbonátové jednotky se použijí ve způsobu podle předkládaného vynálezu v poměru 0,05 až 10 % hmotnostních, vypočteno na základě poměru karbonátových jednotek k použitému oligo– a/nebo (ko–)polyamidu. S výhodou se výše uvedený poměr pohybuje v oblasti 0,01 až 5 % hmotnostních, zejména 0,5 až 3 % hmotnostní.

Přísadou použitou při způsobu kondenzace oligo– a/nebo (ko–)polyamidů podle předkládaného vynálezu je alespoň jedna sloučenina obsahující nejméně dvě karbonátové jednotky. Tato sloučenina může mít nízkou, střední (oligomer) nebo vysokou (polymer) molekulovou hmotnost. Může to být s výhodou oligo– nebo polyamidová, oligo– nebo polyesterová, oligo– nebo polyesterová, oligo– nebo polyetheresteramidová nebo oligo– nebo polyesteramidová jednotka. Tyto sloučeniny se mohou připravit pomocí známých oligomeračních nebo polymeračních reakcí nebo analogických polymerních reakcí. Tyto způsoby jsou odborníkům v této oblasti známy.

Pokud sloučenina obsahující nejméně dvě karbonátové jednotky obsahuje pouze karbonátové jednotky, je s výhodou vybraná z jednotek na bázi sloučenin obecného vzorce



30

kde n je 0 nebo 1; X je skupina $-O-$, skupina $-S-$, skupina $-S-S-$, skupina $-SO-$, skupina $-SO_2-$, skupina $-SO_2-NR_{12}-$, skupina $-CO-$, skupina $-CO-O-$, skupina $-CO-NH-$, skupina $-CH_2-$, skupina $-C(CH_3)_2-$, skupina $-NR_9-$, skupina $-C(CF_3)_2-$ nebo skupina $-CR_{10}-R_{11}-$; R_1 až R_8 jsou nezávisle na sobě vybrána ze skupiny, kterou tvoří atom vodíku, alkylová skupina nebo atom halogenu; R_9 je atom vodíku, alkylová skupina nebo acylová skupina; R_{10} a R_{11} mohou být vázány za vzniku kruhu; a R_{12} je alkylová skupina nebo acylová skupina.

Alkylovou skupinou je s výhodou skupina obsahující jeden až šest atomů uhlíku, zejména 1 až 3 atomy uhlíku. Tyto skupiny mohou být popřípadě substituované. Příklady výhodných substituentů jsou atomy halogenu (atom chloru, bromu, fluoru, jodu) a alkoxy skupiny obsahující 1 až 3 atomy uhlíku.

Acylovou skupinou ($-COR$) je s výhodou acylová skupina, kde R je atom vodíku, alkylová skupina obsahující 1 až 5 atomů uhlíku nebo arylová skupina. Arylovou skupinou je s výhodou arylová skupina obsahující 6 až 24 atomů uhlíku. Tato skupina může být popřípadě substituována. Výhodnou arylovou skupinou je fenylová skupina. R je zvláště výhodně alkylová skupina obsahující 1 až 3 atomy uhlíku. Kruh tvořený R_{10} a R_{11} může být nasycený nebo nenasyčený kruh

s nebo bez heteroatomu. S výhodou kruh obsahuje 3 až 12 členů, zejména 5 až 8 členů. Dále je s výhodou tento kruh nasycený kruh bez heteroatomu. Zvláště výhodný je šestičlenný kruh.

Dále jsou výhodné karbonátové jednotky na bázi dioxydifenyllalkanů, jako je bisfenol A, bisfenol B, bisfenol F, halogenované bifenyly, jako je 3,3',5,5'-tetrachlor- nebo 3,3',5,5'-tetrabrom-bisfenol A, nebo alkylované bisfenoly, jako je 3,3',5,5'-tetramethylbisfenol A. Zvláště výhodné jsou karbonátové jednotky na bázi bisfenolu A a bisfenolu F.

Tyto sloučeniny mají s výhodou molekulovou hmotnost nižší, než 50 000, s výhodou 1000 až 30 000 a zvláště výhodně 500 až 20 000.

Pokud sloučeniny obsahují nejméně dvě karbonátové jednotky obsahuje další složky, jak je definováno výše, jsou tyto sloučeniny s výhodou vybrány z následujících látek:

Amidové jednotky: amidové jednotky odvozené od PA 6, PA 11, PA 12, PA 6.6, PA 6.10, PA 6:11, PA 6.12, PA 6.6/6, PA 4.6, PA 6-T, PA 6.6-T, trogamidy (creanova), částečně aromatické amidy a odpovídající kopolyamidy, směsi polyamidů a termoplasticky zpracovatelných aramidů. Výhodné amidové jednotky jsou odvozeny od PA 6 a PA 6.6.

Esterové jednotky: esterové jednotky odvozené od alifatických, aromatických nebo směsných alifaticko/aromatických polyesterů, jako je PET, PBT, PDCT, PCL, PHB, polymléčná kyselina, polytetramethylenadipát, poly-4-hydroxybenzoová kyselina a polykondensáty bisfenolu A a ftalových kyselin.

Výhodné jsou esterové jednotky na bázi směsných alifaticko/aromatických polyesterů.

Etherové jednotky: etherové jednotky odvozené od polyetherů, jako jsou polyalkylenglykoly (PEG, PPG, polyepichlorhydrin), epoxypryskyřice, polytetrahydrofurany, polyoxetany, polyfenylethery, polyarylethery (poly(oxy-2,6-dimethyl-p-fenyl-), poly(oxy-2,6-difenyl-p-fenyl-)) nebo polyetheretherketony. Výhodné jsou etherové jednotky odvozené od polyalkylenglykolů.

Esteramidové a etheresteramidové jednotky: odvozené do výše uvedených amidových, esterových a etherových jednotek.

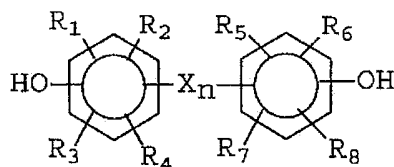
Pokud sloučenina obsahující nejméně dvě karbonátové jednotky obsahuje také jednotky, jsou tyto jednotky přítomny s výhodou ve formě bloku. Tyto bloky mají s výhodou molekulovou hmotnost nižší, než 50 000, výhodněji 30 000 až 1000 a zvláště výhodně 5000 až 20 000.

S výhodou je přísadou použitou podle předkládaného vynálezu blokový kopolymer typu B nebo typu A[BA]_n, n ≥ 1. V tomto případě je A karbonátový blok a B je nekarbonátový blok. Je výhodné použít jako blok B oligo- nebo polyamidový blok a/nebo oligo- nebo polyesterový blok a/nebo oligo- nebo polyetherový blok a/nebo oligo- nebo polyetheresteramidový a/nebo oligo- nebo polyesteramidový blok nebo směsi nebo jejich (blok-)kopolymery. Příklady a výhodná provedení jsou uvedena výše. S výhodou je n v tomto vzorci 1 až 3.

Poměr A ku B je s výhodou 99:1 až 5:95, výhodněji 95:5 až 20:80, na základě hmotnosti. Blok B, který neobsahuje karbonátové jednotky, má s výhodou molekulovou hmotnost nižší, než 5000, výhodněji 30 000 až 1000 a zvláště výhodně 20 000 až 5000.

Zvláště výhodně je blok B oligo- nebo polyamidový blok, s výhodou odvozený do polyamidu 6, a s výhodou má molekulovou hmotnost 20 000 až 1000. Karbonátový blok A obsahuje podle předkládaného vynálezu nejméně dvě karbonátové jednotky, které mohou být alifatické, aromatické nebo alifaticko/aromatické.

S výhodou má tento blok molekulovou hmotnost nižší, než 50 000, výhodněji 1000 až 30 000 a zvláště výhodně 5000 až 20 000. Podle předkládaného vynálezu mohou tyto bloky obsahovat pouze jeden typ karbonátových jednotek nebo více než jeden typ karbonátových jednotek, jako jsou například jednotky základní sloučeniny vzorce



5

kde n je 0 nebo 1; X je skupina $-O-$, skupina $-S-$, skupina $-S-S-$, skupina $-SO-$, skupina $-SO_2-$, skupina $-SO_2-NR_{12}-$, skupina $-CO-$, skupina $-CO-O-$, skupina $-CO-NH-$, skupina $-CH_2-$, skupina $-C(CH_3)_2-$, skupina $-NR_9-$, skupina $-C(CF_3)_2-$ nebo skupina $-CR_{10}-R_{11}-$; R_1 až R_8 jsou nezávisle na sobě vybrány ze skupiny, kterou tvoří atom vodíku, alkylová skupina, nebo atom halogenu; R_9 je atom vodíku, alkylová skupina nebo acylová skupina; R_{10} a R_{11} mohou být vázány za vzniku kruhu; a R_{12} je alkylová skupina nebo acylová skupina.

10

Alkylovou skupinou je s výhodou skupina obsahující jeden až šest atomů uhlíku, zejména 1 až 3 atomy uhlíku. Tyto skupiny mohou být popřípadě substituované. Příklady výhodných substituentů jsou atomy halogenu (atom chloru, atom bromu, atom fluoru, atom jodu) a alkoxy skupiny obsahující 1 až 3 atomy uhlíku.

15

Acylovou skupinou ($-COR$) je s výhodou acylová skupina, kde R je atom vodíku, alkylová skupina obsahující 1 až 5 atomů uhlíku nebo arylová skupina. Arylovou skupinou je s výhodou arylová skupina obsahující 6 až 24 atomů uhlíku. Tato skupina může být popřípadě substituována. Arylovou skupinou je s výhodou fenylová skupina. R je zvláště výhodně alkylová skupina obsahující 1 až 3 atomy uhlíku. Kruh tvořený skupinami R_{10} a R_{11} může být nasycený nebo nenasycený s nebo bez heteroatomu. S výhodou je kruh tříčlenný až dvanáctičlenný kruh, zejména pětičlenný až osmičlenný kruh. Dále je s výhodou tento kruh nasycený a neobsahuje heteroatom. Zvláště výhodně je to šestiuhlíkatý kruh. Arylovou skupinou je s výhodou arylová skupina obsahující 6 až 24 atomů uhlíku, která může být popřípadě substituována. Arylovou skupinou je s výhodou fenylová skupina.

20

25

Dalšími výhodnými látkami jsou karbonátové jednotky na bázi dioxydifenyalkanů jako je bisfenol A, bisfenol B, bisfenol F, halogenované bifenyly jako je 3,3',5,5'-tetrachlor- nebo 3,3',5,5'-tetrabrombisfenol A nebo alkylované bisfenoly jako je 3,3',5,5'-tetramethylbisfenol A. zejména výhodné jsou karbonátové jednotky na bázi bisfenolu A a bisfenolu F.

30

Sloučenina, která má alespoň dvě karbonátové jednotky, má výhodně index taveniny srovnatelný nebo vyšší než je index taveniny oligo- a/nebo (ko-)polyamidů, které se mají kondenzovat. To umožňuje v tavenině dobrou a rovnoměrnou distribuci sloučeniny, která má alespoň dvě karbonátové jednotky. Sloučenina se dvěma karbonátovými jednotkami má výhodně index taveniny v rozmezí od 10 do 350, výhodně od 20 do 300, měřeno za srovnatelných podmínek například pro polyamid 6 je to teplota 240 °C a množství 2,16 kg.

35

40

Ve způsobu podle předkládaného vynálezu je možné dále použít běžné přísady, které se obvykle používají při výrobě polyamidových produktů. Jejich ilustrativními příklady jsou barviva, látky snižující hořlavost, protihořlavé látky, stabilizátory, plniva, látky zvyšující klouzavost, činidla podporující odlepování, modifikátory rázové pevnosti, urychlovače krystalizace, antistatická činidla, lubrikanty, procesní promotory a další polymery, které se běžně míchají s polyamidy.

45

Příklady těchto dalších přísad jsou následující.

Barviva: oxid titaničitý, olověná běloba, zinková běloba, lipton, antimonová běloba, saze, čern
 5 oxidu železa, hořčíková čern, kobaltová čern, antimonová čern, chromát olova, červené olovo, zinková žlut, zinková zeleň, kadmiová žlut, kadmiová červen, kobaltová modř, Berlínská modř, ultramarin, hořčíková violet, Schweinfurtova zeleň, molybdenová oranž a červen, chromová oranž a červen, červen oxidu železa, zeleň oxidu chrómu, stronciová žlut, molybdenová modř, křída, okr, hnědá, zelená půda, Terra di Siena (pálená) a grafit.

10 Látky omezující hoření a protihořlavá činidla: oxid antimonový, hexabromcyklododekan, tetrachlor– nebo tetrabrombisfenol a halogenované fosfáty, boráty, chlorparafin a červený fosfor.

Stabilizátory: soli kovů, zejména mědi a molybdenu, komplexy mědi.

15 Plniva: skelná vlákna, skleněné kuličky, křemelina, kaolin, mastek, jíl, fluorid vápenatý, uhličitán vápenatý a oxid hlinitý.

Promotory kluzu a lubrikanty: sulfit molybdenatý, parafin, mastné alkoholy, stearáty, amidy
 20 mastných kyselin.

Prostředky podporující odlepování a procesní přísady: vosky (montanáty), montanátový kyseli-
 nový vosk, montanátový esterový vosk, polysiloxany, stearáty, polyvinylalkohol, oxid křemičitý,
 křemičitany vápníku.

25 Modifikátory rázové pevnosti: polybutadien, EPM, EPDM, HDPE.

Antistatická činidla: vícesytné alkoholy ze sazí, estery mastných kyselin, aminy, kvartérní amo-
 niové soli amidů kyselin.

30 Tyto další přísady lze použít v množstvích, která jsou odborníkům známá.

Produkt získaný kondenzačním způsobem podle předkládaného vynálezu lze buď do doby koneč-
 ného pracování skladovat ve formě granulátu, nebo jej lze přímo zpracovat na požadované koneč-
 35 né produkty. Protože lze získat granulát dále zpracovávat extruzí bez zhoršení charakteristických hodnot mechanických vlastností, nečiní skladování před konečným použitím problémy. Přímé zpracování za účelem získání požadovaných produktů a zpracování po skladování lze provést za použití běžných zařízení, která jsou odborníkům známá a jsou popsána například v práci A. Echte, Handbuch der technischen Polymerchemie, VCH–Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1993, nebo v práci Polymere Werkstoffe, H. Batzer, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1984, nebo
 40 v práci Ulmanns Encyklopädie der technischen Chemie, díl 15, Verlag Chemie, Weinheim, 1978.

Polyamidy získané kondenzací podle předkládaného vynálezu vykazují zejména v případě poly-
 amidu 6 překvapivě zlepšené hodnoty rázové pevnosti. Současně je možná opakovaná extruze,
 45 například s odpadním materiálem získaným během předení vláken, a to bez nového přidávání přísad a bez zhoršení charakteristických hodnot mechanických vlastností. Při tom se nezhorší ani pevnost v tahu, ani pevnost v ohybu, ani roztažnost ani modul E.

Protože lze vlastnosti kondenzačního polyamidového produktu velmi ovlivňovat prostřednictvím
 různé míry přidání sloučenin s alespoň dvěma karbonátovými jednotkami a také prostřednictvím
 50 procesních parametrů, je možné použít získané polyamidy v široké škále aplikací.

Například lze polyamidy výhodně použít pro předení vláken, přičemž lze vnikající odpad recyk-
 lovat bez jakéhokoliv dalšího zpracování. Pomocí polyamidů získaných kondenzační reakcí pod-
 le předkládaného vynálezu je také možné vyfukování a zpracování filmů.

55

Ale způsob podle předkládaného vynálezu lze také upravit tak, že získané polyamidy lze zpracovávat vstřikováním, což umožňuje výrobu výlisků s velmi dobrými mechanickými vlastnostmi.

Předkládaný vynález dále umožňuje, že se polyamidová tavenina chová pseudoplasticky.

5

Pseudoplastické chování (pseudoplasticita, snížení smyku viskozity) je fenomén známý v oblasti reologie zejména jako opak dilatace. Pseudoplasticitu popisuje fakt, že se vlivem rostoucí smykové síly nebo rychlosti snížení viskozita tekutého materiálu. Snížení viskozity je založeno na faktu, že se zapletené molekuly vlivem rostoucí smykové síly vyrovnají (Römpf Chemie Lexikon, 9. vydání, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1992).

10

Rozšíření distribuce molekulové hmotnosti dosažené kondenzačním způsobem u polyamidů podle předkládaného vynálezu zvyšuje pseudoplastické chování taveniny během kroků zpracování tj. během přípravy meziproduktů a během přípravy extruzních profilů i během vstřikování. S rostoucí mírou smyku klesá viskozita taveniny, což vede ke snížení úbytku tlaku. Z reologického pohledu se při vysoké míře smyku neprojevují žádné nebo jen velmi malé rozdíly oproti nemodifikovaným polyamidům. Proto lze použít běžná zařízení a modifikace používané pro tvarování produktů. Po snížení míry smyku například v zařízení po tvarování je výhodná zvýšená viskozita taveniny, protože lze dosáhnout lepšího tvarování polyamidových produktů.

20

Zlepšení chemických vlastností umožňuje současně další zlepšení tvarovaných procesů.

Obrovská variabilita dále umožňuje výrobu polyamidů, které lze použít pro hluboké tažení, extruzi profilů, extruzi filmů a vyfukování.

25

Přísady podle předkládaného vynálezu ve formě blokových kopolymerů, zde pospané jako přísady využitelné podle předkládaného vynálezu, lze dále využít pro kompatibilizaci směsí polymerů. Přísady podle předkládaného vynálezu jako blokové kopolymery například typu AB nebo typu $A[BA]_{n \geq 1}$ lze použít pro kompatibilizaci směsí polymerů typu A s polymery typu B. Definice polymerů typu A a typu B odpovídají výše uvedenému popisu přísad. V uvedeném kontextu jsou výhodná i všechna výhodná provedení přísad popsána v souvislosti s kondenzací polyamidů.

30

Přísada podle předkládaného vynálezu obsahující alespoň jeden strukturní prvek vzorce I popsaná v předkládané přihlášce včetně všech jejích výhodných provedení je upotřebitelná pro kompatibilizaci směsí polymerů. Přísada vzorce I, Ia nebo II, kde je polyamidový blok spojen s polykarbonátovým blokem, je upotřebitelná například pro kompatibilizaci směsí polyamidpolykarbonát. Přísada podle předkládaného vynálezu nejen podporuje kondenzační reakci polyamidové složky, ale také poskytuje rozhraní směsí polymerů, které jsou v principu nekompatibilní. Tím se dosahuje zlepšených vlastností výsledného materiálu, jako je lepší pevnost v tahu, za současného zlepšení tekutosti taveniny (zvýšení indexu taveniny výhodně pro kratší trvání cyklu během vstřikování nebo pro větší průtok při extruzi). Možné je také použití jako lepidla tajícího teplem.

35

40

Způsob podle předkládaného vynálezu se provádí za použití běžných zařízení pro zpracování plastů, která jsou odborníkům známa. Tato zařízení jsou míchačky taveniny včetně jednošroubových a dvoušroubových extrudérů, kde se mohou šrouby otáčet stejným nebo opačným směrem, hnětačů, jako je míchačka Banbury, hnětač Buss a planetární válcový hnětač. Způsob se ale výhodně provádí za použití dobrého míchacího extrudéru. Použité parametry způsobu a specifický typ použitých zařízení závisí na typu výchozích látek a požadovaných výsledcích a konečných produktech, ale obecně jsou odborníkům známy.

45

50

Způsob podle předkládaného vynálezu lze upravit tak, že alespoň jedna sloučenina s alespoň dvěma karbonátovými jednotkami se míchá, taví nebo přímo reaguje s oligo- a/nebo (ko-)polyamidy, které se mají zpracovat nebo míchat s již roztavenými oligo- a/nebo (ko-)polyamidy, které se mají zpracovat, nebo se přidá během pozdějších stadií procesu. Dále je možné přidat

sloučeninu s alespoň dvěma karbonátovými jednotkami v čisté formě nebo ve formě předsměsi. Potřebné úpravy způsobu jsou odborníkům známy a poskytují následující výhody.

5 Pokud se sloučenina s alespoň dvěma karbonátovými jednotkami přimíchá přímo na začátku postupu, získá se dobrá mezisměs. Pozdější přidání umožňuje přimíchat do méně viskózní taveniny oligo- a/nebo (ko-)polyamidů například další pomocné přísady. Pouze potom dochází ke kondenzační reakci a souvisejícímu nárůstu viskozity, který ale nemá negativní vliv na homogenitu disperze dalších přísad. Toto je velmi výhodné, když se mají přidávat určitá plniva.

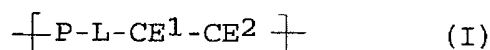
10 Ale pokud mají být přidávána skelná vlákna, je výhodné přidat alespoň jednu sloučeninu s alespoň dvěma karbonátovými jednotkami do již roztavené směsi zároveň se skelnými vlákny. Tento postup zajistí, že skelná vlákna nejsou vystavena příliš velkým mechanickým silám, které by mohly vést ke zničení vláken, a také zajistí rychlou ale ne příliš urychlenou kondenzační reakci, takže skelná vlákna mohou být v tavenině dispergována rovnoměrně.

15 Dávkování přísady ve formě předsměsi umožňuje dávkování přísady, protože se používají větší množství. Předsměs výhodně obsahuje jako matricový materiál polyamid, který se také používá v kondenzačním způsobu, což ale neznámá omezení. Koncentrace přísady v předsměsi je výhodně od 1 do 50 % hmotnostních, výhodněji od 5 do 25 % hmotnostních a zejména výhodně
20 od 10 do 15 % hmotnostních z celkové hmotnosti předsměsi. Předsměs může dále obsahovat další přísady, které jsou uvedeny výše. Příprava předsměsi se provádí obvyklým způsobem, který je odborníkům známý.

25 Ve způsobu podle příkladného vynálezu je výhodné dále navíc použít jeden di- a/nebo polyamin a/nebo oligoamid ukončený aminoskupinou s molekulovou hmotností od 10 000, výhodně s molekulovou hmotností 2000 až 500. Tato sloučenina se výhodně přidá před přidáním sloučeniny s alespoň dvěma karbonátovými jednotkami. Typ uvedené sloučeniny není omezen; zásadní význam v tomto ohledu mají aminoskupiny nebo koncové skupiny NH_2 . Výhodné jsou ale oligo-
30 amidy se strukturou, která odpovídá polyamidu, který se má vyrábět. Množství přidaného di- a/nebo polyaminu a/nebo oligoamidu ukončeného skupinou NH_2 je od 0,1 do 10 % hmotnostních, výhodně od 1 do 3 % hmotnostních z množství použitých oligo- a/nebo (ko-)polyamidů. Přidání této specifické sloučeniny vede k dalšímu zlepšení kondenzační reakce.

35 Dále předkládaný vynález poskytuje použití nejméně jedné sloučeniny obsahující nejméně dvě karbonátové jednotky pro kondenzaci oligo- a/nebo (ko-)polyamidů. Výhodná provedení pro toto použití jsou zřejmá ze skutečností uvedených výše.

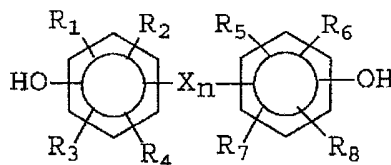
Dále předkládaný vynález poskytuje přísadu pro kondenzaci oligo- a/nebo (ko-)polyamidů, obsahující strukturní jednotku vzorce I



40 kde P je oligo- nebo polyamidový blok, oligo- nebo polyesterový blok, oligo- nebo polyetherový blok, oligo- nebo polyetheresteramidový blok nebo oligo- nebo polyesteramidový blok nebo jejich směsi nebo (blok-)kopolymery. Příklady výhodných provedení jsou diskutovány výše v souvislosti se způsobem podle předkládaného vynálezu.

45 CE^1 a CE^2 jsou každá karbonátová jednotka, které mohou být stejné nebo různé. L je spojující skupina vybraná z dvojvazných skupin a jednoduché vazby.

CE¹ a CE² jsou vybrány z karbonátových jednotek, které se mohou připravit na základě následujících sloučenin:



kde n je 0 nebo 1; X je skupina -O-, skupina -S-, skupina -S-S-, skupina -SO-, skupina -SO₂-, skupina -SO₂-NR₁₂-, skupina -CO-, skupina -CO-O-, skupina -CO-NH-, skupina -CH₂-, skupina -C(CH₃)₂-, skupina -NR₉-, skupina -C(CF₃)₂- nebo skupina -CR₁₀R₁₁-; R₁ až R₈ jsou nezávisle na sobě vybrány ze skupiny, kterou tvoří atom vodíku, alkylová skupina nebo atom halogenu; R₉ je atom vodíku, alkylová skupina nebo acylová skupina; R₁₀ a R₁₁ mohou být vázány za vzniku kruhu; a R₁₂ je alkylová skupina nebo acylová skupina.

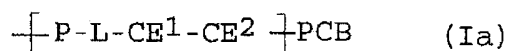
Alkylovou skupinou je s výhodou skupina obsahující jeden až šest atomů uhlíku, zejména 1 až 3 atomy uhlíku. Tyto skupiny mohou být popřípadě substituované. Příklady výhodných substituentů jsou atomy halogenu (atom chloru, atom bromu, atom fluoru, atom jodu) a alkoxy skupiny obsahující 1 až 3 atomy uhlíku.

Acylovou skupinou (-COR) je s výhodou acylová skupina, kde R je atom vodíku, alkylová skupina obsahující 1 až 5 atomů uhlíku nebo arylová skupina. Arylovou skupinou je s výhodou arylová skupina obsahující 6 až 24 atomů uhlíku. Tato skupina může být popřípadě substituovaná. Arylovou skupinou je s výhodou fenylová skupina. R je zvláště výhodně alkylová skupina obsahující 1 až 3 atomy uhlíku. Kruh tvořený skupinami R₁₀ a R₁₁ může být nasycený nebo nenasycený s nebo bez heteroatomu. S výhodou je kruhem tříčlenný až dvanáctičlenný kruh, zejména pětičlenný až osmičlenný kruh. Dále je s výhodou tento kruh nasycený a neobsahuje heteroatom. Zvláště výhodně je to šestiuhlíkatý kruh. Arylovou skupinou je s výhodou arylová skupina obsahující 6 až 24 atomů uhlíku, která může být popřípadě substituovaná. Arylovou skupinou je s výhodou fenylová skupina.

Dále jsou výhodné karbonátové jednotky na bázi dioxidydifenylalkanů, jako je bisfenol A, bisfenol B, bisfenol F, halogenová bifenyly, jako je 3,3',5,5'-tetrachlor- nebo 3,3',5,5'-tetrabrom-bisfenol A, nebo alkylované bisfenoly, jako je 3,3',5,5'-tetramethyl-bisfenol A. Zvláště výhodné jsou karbonátové jednotky na bázi bisfenolu A a bisfenolu F. S výhodou jsou CE¹ a CE² stejné. Příklady výhodných dvou vazných skupin L jsou skupina -COO-, skupina -CO-, skupina -O-, skupina -NR-, skupina -NHCOO-, skupina -NHCONH-, skupina -N(COR)-, kde R je alkylová skupina nebo arylová skupina, skupina -CONH- a skupina -(CH₂)_n-, kde n je 1 až 5. S výhodou je L skupina -COO-.

Přísada pro kondenzaci podle předkládaného vynálezu se s výhodou použije pro kondenzaci oligo a/nebo (ko-)polyamidů, zejména při způsobu popsaném výše.

S výhodou přísada podle předkládaného vynálezu dále obsahuje oligo- nebo polykarbonátový blok (PCB) vázaný ke strukturní jednotce I prostřednictvím CE².



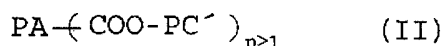
Molární hmotnosti bloků, jejich chemická povaha a stavba karbonátových jednotek jsou definovány výše. Platí zde stejná ustanovení, jako je uvedeno výše.

Pokud přísada podle předkládaného vynálezu dále obsahuje oligo- nebo polykarbonátový blok, pohybuje se poměr oligo- nebo polykarbonátového bloku a P v rozmezí 99:1 až 5:95, s výhodou v rozmezí 60:40 až 40:60 a zvláště výhodně v rozmezí 50:50, na základě hmotnosti. S výhodou je přísadou podle předkládaného vynálezu sloučenina, kde P je oligo- nebo polyamidový blok a L je skupina $-\text{COO}-$. Přísada s výhodou dále také obsahuje oligo- nebo polykarbonátový blok. Oligo- nebo polyamidovým blokem je s výhodou oligo- nebo polyamid-6-blok.

Tato výhodná přísada může být narozdíl od dosavadního stavu technicky připravena reakcí polyamidu se skupinou COOH s polykarbonátem. Příprava se může například provádět za použití extrudéru za následujících reakčních podmínek.

Polykarbonát (PC) se roztaví (asi 250 až 300 °C). K tavenině se přidá polyamid obsahující skupiny COOH ($\text{PA}-\text{COOH}$). Hmotnostní poměr (PC) k ($\text{PA}-\text{COOH}$) je s výhodou 10:90 až 90:10, výhodněji 30:70 až 70:30, zvláště výhodně 55:45 až 45:55 a nejvýhodněji 50:50. Polyamid (PACOOH) se roztaví a reaguje se s polykarbonátem (PC). Přísada připravená tímto reaktivním směšovací procesem se může extrudovat, ochladit, granulovat a sušit.

Získaná přísada může mít následující vzorec:



Protože jednotka PC' , která pochází z použitého polykarbonátu PC, může obsahovat více karbonátových jednotek, je požadavek podle předkládaného vynálezu, aby byly přítomny nejméně dvě karbonátové jednotky, splněn. Ačkoli nejsou obě tyto skupiny zobrazeny je však jasné, že výše uvedený vzorec vyhovuje obecnému vzorci I. Ve vzorci II může být více polykarbonátových bloků vázáno k polyamidu, protože polyamid obsahující skupiny COOH může obsahovat některé z těchto skupin v molekule. S výhodou je n ve vzorci II 1 až 3, zejména 2.

Použitým polykarbonátem ve výše uvedené reakci může být jakýkoli polykarbonát, s výhodou polykarbonát odvozený od výchozích látek popsanych v souvislosti s CE^1 a CE^2 . S výhodou je polykarbonátem kondenzační produkt bisfenolu A nebo bisfenolu F. Polykarbonát má s výhodou molekulovou hmotnost 10 000 až 30 000, výhodněji 18 000 až 24 000, nejvýhodněji 20 000.

Jako polyamid pro přípravu přísady se může použít jakýkoli polyamid. Ilustrativní příklady jsou uvedeny výše. S výhodou je polyamidem polyamid 6. Polyamid má s výhodou molekulovou hmotnost 5000 až 30 000, výhodněji 10 000 až 20 000 a nejvýhodněji 12 000 až 17 000. Zavedení skupin COOH do polyamidu se může provést pomocí známých postupů. Polyamidem se může například reagovat s anhydridem kyseliny, jako je anhydrid kyseliny trimelitové nebo s volnou kyselinou, jako je kyselina adipová roztaveném stavu. Během přípravy přísady podle předkládaného vynálezu je možné použít katalyzátory běžné pro transesterifikaci. Mezi jejich příklady patří bisfenolát sodný, bisfenolát draselný a další běžné sloučeniny, které jsou odborníkům pracujícím v této oblasti známy. Tato přísada se může použít v čisté formě nebo ve formě předsměsi. Zařízení a způsoby, které jsou potřebné, jsou odborníkům známy a jsou uvedeny výše.

Přísada podle předkládaného vynálezu se může zejména použít pro zpracování polyamidu 4.6. Polyamid 4.6 má na polyamidy poměrně vysokou teplotu tání (více, než 290 °C) a současně spíše malé „okno“ pro zpracování, tj. existuje pouze malé rozmezí teplot při kterých se může polyamid zpracovat, aniž by došlo k degradační reakci. Požadovaná přesná kontrola procesních parametrů při zpracování je komplikovaná a drahá. Překvapivě bylo zjištěno, že „okno“ při zpracování a polyamid 4.6 se může významně zvětšit, když se použije přísada podle předkládaného vynálezu. Protože přidání přísady podle předkládaného vynálezu nemá vliv na vlastnosti polyamidu 4.6, je naopak možné zjednodušit zpracování polyamidu 4.6. V této souvislosti je třeba uvést, že je možné očekávat další zlepšení vlastností získaného materiálu.

Předkládaný vynález bude dále popsán následujícími příklady.

Příklady provedení vynálezu

5

Příklad I: Příprava přísady podle předkládaného vynálezu

10 I.1: Přísada podle předkládaného vynálezu se připraví ve dvou krocích; přípravu lze ale provést i v jednom kroku (viz. I.3).

Krok 1: Příprava polyamidu 6 nesoucího karboxylové skupiny

15 V dvojšroubovém extrudéru ZSK-30 se při 270 °C a 100 ot/min modifikuje 4 kg/h (průtok) polyamidu 6 s 52 g/h (průtok) anhydridu trimelitové kyseliny. Modifikovaný polyamid s průměrnou molekulovou hmotností 15 000 a dvěma koncovými karboxylovými skupinami v každé molekule se extruduje, ochladí pomocí vodní lázně, granuluje a vysuší.

Krok 2: Příprava přísady reaktivní extruzí

20

Ve výše popsaném extrudéru se při 280 °C taví 2 kg/h polykarbonátu (obchodní název Lexan 141). K němu se přidávají 2 kg/h výše připraveného polyamidu s koncovými karboxylovými skupinami. Vzniklá přísada (dále označená jako M1251) se extruduje, ochladí pomocí vodní lázně, granuluje a vysuší.

25

I.2: Stejným způsobem se připraví i další přísady podle předkládaného vynálezu.

Hmotnostní poměr PA 6 polykarbonátů ukončených karboxylovými skupinami

PA 6; Mw 15 000	Lexan 141	50:50 (B4)
PA 6; Mw 10 000	Lexan 141	50:50 (B5)
PA 6; Mw 5000	Lexan 141	70:30 (B6)
PA 6; Mw 5000	Lexan 141	50:50 (B7)
PA 6; Mw 5000	Lexan 141	30:70 (B8)

30 I.3: Z polyamidu uvedeného z bodu 1.1 a Lexanu 141 (hmotnostní poměr 50:50) se za přímého přidání adipové kyseliny (B9) v jednom kroku připraví další přísady podle předkládaného vynálezu. Podmínky postupu jsou stejné jako výše u kroku 2.

35 Příklad II: Kondenzace PA 6 a PA 6.6

Následující příklady zkoumají závislost kondenzační reakce na různých parametrech. Pokud není uvedeno jinak, provádí se pokusy za použití dvojšroubového extrudéru ZSK-30. Postup se provádí za obvyklých podmínek.

40

Závislost kondenzační reakce na koncentraci přísady

Polyamid 6 a polyamid 6.6 se modifikují výše popsaným dvojšroubovým extrudérem opatřeným dobře míchajícími a méně drhnoucími šrouby. Průtok je 8 kg/h. Pro srovnání je uvedena extruze

čistého polymeru. Jako charakterizující hodnoty se stanoví index taveniny a rázová pevnost. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

5 Tabulka 1

PA 6 + % M1251	KSZ [kJ/m ²]	MFI (290 °C; 2,16 g) [g/10 min]	PA 6,6 + x % M1251	KSZ [kJ/m ²]	MFI (290 °C; 2,16 g) [g/10 min]
0,0	14,4	30	0,0	10,0	116
0,5	14,3	22	0,5	9,9	90
1,0	14,9	12	1,0	9,5	73
1,5	15,9	10	1,5	9,4	75
2,0	15,9	7	2,0	9,3	63
4,0	16,0	4	4,0	9,5	37
6,0	17,3	3			

10 KSZ: rázová pevnost; MFI: index toku taveniny

Přidání přísady podle předkládaného vynálezu během kondenzace vykazuje, i v množství jen 0,5 % z hmotnosti polyamidu, značnou podporu kondenzační reakce, což dokazuje pokles indexu toku taveniny. S rostoucím množstvím přísady index toku taveniny dále klesá, což je znakem
15 dalšího zvýšení molekulové hmotnosti. Zároveň s tím se zvyšuje rázová pevnost, zejména v případě použití polyamidu 6, což znamená další pozitivní účinek.

Závislost kondenzační reakce na parametrech zpracování

20 Polyamid 6 se modifikuje při 3 různých průtocích, 2 různých teplotách a se 2 různými šrouby (dobré míchání a menší smyk; [šroub A] a při dobrém míchání a silnějším smyku [šroub B]. Koncentrace přísady (M1251) je 1 %. Jako charakterizující hodnoty se stanoví index taveniny a rázová pevnost. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 2. Různé průtoky v těchto pokusech představují různé reakční časy, vyšší průtok znamená kratší čas pobytu látky v zařízení, což
25 snižuje čas využitelný pro reakci.

Tabulka 2

Šroub B, teplota 280 °C				
Průtok [kg/h]	MFI PA6	MFI PA6+1%M1251	KSZ PA6	KSZ PA6+1%M1251
4	33	15	14,8	16,8
6	33	16	15,8	17,1
8	32	13	16,8	17,4
Šroub B, teplota 250 °C				
Průtok [kg/h]	MFI PA6	MFI PA6+1%M1251	KSZ PA6	KSZ PA6+1%M1251
4	32	13	14,8	17,4
6	32	14	15,8	17,6
8	31	12	16,8	17,8
Šroub A, teplota 280 °C				
Průtok [kg/h]	MFI PA6	MFI PA6+1%M1251	KSZ PA6	KSZ PA6+1%M1251
4	33	12	14,8	16,3
6	32	13	15,8	16,6
8	32	14	16,8	17,7
Šroub A, teplota 250 °C				
Průtok [kg/h]	MFI PA6	MFI PA6+1%M1251	KSZ PA6	KSZ PA6+1%M1251
4	32	14	14,8	16,3
6	33	13	15,8	16,1
8	30	12	16,8	4,9

MFI a KSZ mají stejný význam jako v tabulce 1.

- 5 Tyto výsledky dokazují, že přísady podle předkládaného vynálezu lze úspěšně použít v široké škále procesů při kondenzaci polyamidů. Parametry procesu při tom nehrají významnou roli.

Tyto vlastnosti umožňují použití přísad bez nákladných úprav technologických zařízení, jako je extrudér.

10

Současně se ukazuje, že přísady podle předkládaného vynálezu umožňují rychlou kondenzační reakci, protože i při nejvyšším průtoku lze dosáhnout značného zvýšení molekulové hmotnosti. Jak ukazují výsledky stanovení viskozity roztoku a rázové pevnosti, nedochází ke vzniku nehomogenity, jako je gel. Nehomogenní vzorky by totiž vykazovaly zhoršené hodnoty. Toto dále ukazuje, že přísady podle předkládaného vynálezu i s ohledem na adiční místo přísady místo přísady neovlivňují finální produkt.

15

Vliv vícenásobného zpracování na polyamidy získané kondenzačním procesem

20

Polyamid 6 se extruduje s a bez přidání přísady v suché i vlhké formě. Jako charakterizující hodnoty se stanoví index taveniny a rázová pevnost. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 3. Extruze se provádí za použití výše uvedeného extrudéru. Pro použití získaných polyamidů v technické praxi, kde vzniká mnoho čistých odpadních polymerů, jsou důležité vlastnosti stabilního produktu, zejména MFI po vícenásobném zpracování. Tento odpad by bylo za účelem úspory nákladů i surovin výhodné znovu zpracovat bez komplikovaných kroků s meziprodukty.

25

Tabulka 3

Polyamid 6		vysušený	bez přísady
Extruze		MFI	KSZ
1.		33	14,8
2.		33	14,0
3.		30	14,2
4.		31	13,8
5.		33	13,8
Polyamid 6		vysušený	+ 1 % M1251
Extruze		MFI	KSZ
1.		11	15,6
2.		13	15,5
3.		15	14,7
4.		16	14,2
5.		19	14,1
Polyamid 6		nevysušený	+ 1 % M1251
Extruze		MFI	KSZ
1.		13	15,8
2.		14	15,3
3.		16	14,9
Polyamid 6		vysušený	+ 1 % B8
Extruze		MFI	KSZ
1.		15	16,3
2.		11	16,0
3.		11	15,5
4.		13	14,9
5.		14	15,1

MFI a KSZ mají stejný význam jako v tabulce 1.

- 5 Pokus s nevysušeným polyamidem 6 bez přísady není uveden, protože vedl k očekávanému výsledku, snížení rázové pevnosti a zvýšení indexu taveniny.

10 Pokus s vysušeným polyamidem bez přísady ukazuje, že důkladně vysušený polyamid lze extrudovat několikrát. Uvedené vysušuje je ale techniky velmi komplikované a představuje vyšší náklady na energii. Současně dochází k nárůstu nákladů za pořízení sušicího zařízení.

15 Pokusy podle předkládaného vynálezu, zejména pokus s přísadou B ukazuje, že dochází ke stabilní kondenzaci. Dobré charakterizující hodnoty se pohybují podle počtu extruzí pouze v přijatelném rozmezí a zůstávají stabilní v požadovaném rozsahu. Dokonce i zpracování nevysušeného polyamidu může poskytnout dobrou kondenzaci. Vícenásobná extruze nevede k neupotřebitelnému snížení rázové pevnosti. Tato hodnota je i po 3 extruzích stále lepší než hodnota u čistého polyamidu po jedné extruzi.

20 Vliv složení přísady na kondenzační reakci

Polyamid 6 (obchodní název Miramid PA 6) se modifikuje různými přísadami I.1 a I.2 (podmínky procesu jsou stejné jako během hodnocení vlivu koncentrace přísady). Výsledky stanovení indexu taveniny a rázová pevnost jsou uvedeny v tabulce 4.

25

Tabulka 4

Složení	MFI	KSZ
PA 6	27	14,4
PA 6 + 1 % B4	10	13,9
PA 6 + 1 % B5	11	13,8
PA 6 + 1 % B6	15	13,7
PA6 + 1 % B7	13	14,1
PA6 + 1 % B8	8	14,1
PA6 + 1 % B9	10	15,1

MFI a KSZ mají stejný význam jako v tabulce 1.

5

Výsledky ukazují účinnost přísad podle předkládaného vynálezu. Zejména přísada B8 kvůli vysokému obsahu karbonátu je varianty s velmi dobrým poměrem cena/výkon. Přísada B9 navíc ukazuje, že pro kondenzační reakci může být úspěšně použita i přísada získaná jednokrokovým postupem.

10

Vliv skelných vláken, podpůrných prostředků, procesních stabilizátorů a antioxidantů na kondenzační reakci

15

Polyamid 6 (stejný jako v předchozích pokusech) se loučí s různými dalšími přísadami a bez přísad podle předkládaného vynálezu, s přísadami podle předkládaného vynálezu a s jednou kondenzační přísadou podle dosavadního stavu techniky. Jako charakterizující hodnoty se stanoví index taveniny (MFI), pevnost v ohybu (BF), hodnot „b“ v systému „ab“ CIEL (b) a rázová pevnost podle zkoušky vrubové houževnatosti na tyči podle Charpyho (SZC). Získané hodnoty jsou uvedeny v následující tabulce. Pokud není uvedeno jinak, provede se přidání na začátku.

20

Stanovení rázové pevnosti podle Charpyho a hodnoty „b“ v systému „ab“ CIEL se provede normovaným způsobem.

Tabulka 5

Složení {číslo pokusu}	SZC [kJ/m ²]	BF [N/mm ²]	MFI (270 °C; 5 kg) [g/10min]	b
{1} PA6+30%GF (A) +0,3%VAH	59	225	60/57	-0,2
{2} PA6+30%GF (A) +0,3%VAH+1,0%M1251	63	214	41/38	12-
{3} PA6+30%GF (A) +0,3%VAH+0,2%VAS +1,0%M1251	61	246	27/23	2,4
{4} PA6+30%GF (A) + 0,3%VAH+0,2%AX +1%M1251	61	240	19/20	3,1
{5} PA6+30%GF (A) +0,3%VAH+0,5%VA	63	232	29/27	-0,4
{6} PA6+30%GF (B) +0,3%VAH	55	227	46/46	-0,6
{7} PA6+30%GF (B) +0,3%VAH+1%M1251	56	226	26/26	1,4
{8} PA6+30%GF (B) +0,3%VAH+0,5%VA	55	218	31/27	1,0
{9} PA6+30%GF (A) +0,3%VAH+1%M1251	67	237	18/19	2,1
{10} PA6+30%GF (B) +0,3%VAH+5%M1251			22/22	

GF(A): skelná vlákna od firmy Owens Corning

5 GF(B): skelná vlákna od firmy Glasseiden GmbH Oschatz

VAH: montanát (promotor procesu)

VAS: fosfonát (stabilizátor procesu)

10

AX: směs fosfitu a stericky bráněného fenolického antioxidantu

VA: přísada s jen jednou karbonátovou jednotkou

15

(#): přísada byla přidána v okamžiku přidání skelných vláken

20

Pokusy {2} až {4}, {7}, {9} a {10} podle předkládaného vynálezu dokazují, že přísada podle předkládaného vynálezu umožňuje úspěšnou kondenzační reakci a v přítomnosti dalších přísad. Ani skelná vlákna ani promotor procesu nebo antioxidanty nevedly k potlačení reakce. Naopak použití další přísady H175 vedlo k podpoře kondenzační reakce, což lze vysvětlit pouze překvapivým synergickým efektem.

Hodnoty b ukazují, že přísady podle předkládaného vynálezu způsobují pouze velmi malé žloutnutí, což je stále v toleranci využitelnosti (zvýšení pozitivní hodnoty b znamená větší žloutnutí).

Pokusy bez přísady podle předkládaného vynálezu vykazují vysoké hodnoty MFI, tzn. že kondenzační reakce proběhla jen v minimálním množství. Pokusy s použitím přísady pro kondenzaci podle dosavadního stavu techniky poskytují upotřebitelné hodnoty, ale provedení stavu techniky poskytují upotřebitelné hodnoty, ale provedení pokusů bylo obtížné. S touto přísadou byla možná kondenzace v přítomnosti AX a VAY pouze v případě zvýšeného množství přísady, protože probíhají nežádoucí vedlejší reakce.

Pokus {9} dokazuje, že zpracování podle předkládaného vynálezu lze úspěšně dokončit i pokus se přísada přidá až v pozdějším stadiu spolu se skelnými vlákny. Kondenzační reakce je velmi dobrá a i rázová pevnost stanovená podle Charpyho je výborná.

Kondenzační reakce za použití přísady podle předkládaného vynálezu s pouze několika karbonátovými jednotkami

15 Syntéza přísady OC I:

V atmosféře dusíku se 4 hodiny při teplotě 240 °C míchá 64,3 g (0,3 mol) difenylkarbonátu (DCP) se 46,7 g (0,2 mol) bisfenolu A a s malým množstvím acetylacetonátu zinečnatého (jako katalyzátoru). Vzniklý fenol se oddělí destilací. Získaným pevným produktem je oligokarbonát s průměrně třemi karbonátovými jednotkami.

Syntéza přísady OC II:

V atmosféře dusíku se 4 hodiny při teplotě 180 °C míchá 64,3 g (0,3 mol) difenylkarbonátu (DCP) s 18 g (0,2 mol) 1,4-butandiolu a s malým množstvím acetylacetonátu zinečnatého (jako katalyzátoru). Potom se směs míchá ještě 1 hodinu při teplotě 220 °C. Vzniklý fenol se oddělí destilací. Získaný olejovitý produkt je oligokarbonát s průměrně třemi karbonátovými jednotkami.

Připravené přísady OC I a OC II se použijí pro pokusy v laboratorním měřítku, kde se provádí kondenzace polyamidu 6 za použití hnětače. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 6.

Tabulka 6

Polymer	Přísada	Krouticí moment
50 g PA-6	není	1,8 Nm
50 g PA-6	OC I 0,5 g = 1 Ma.-%	3,5 Nm
50 g PA-6	OC I 1 g = 2 Ma.-%	8,0 Nm
50 g PA-6	OC I 2 g = 4 Ma.-%	14,0 Nm
50 g PA-6	OC II 0,6 g = 1,2 Ma.-%	3,5 Nm
50 g PA-6	OC II 1,1 g = 2,2 Ma.-%	7,4 Nm

Podmínky: laboratorní hnětač Haake, elektricky vyhřívaná cela,

50 g PA-6; 250 °C; 80 ot/min

OC I se přidá jako pevná látka

40 OC II se přidá jako kapalina (vážení přikapávací nálevky), reakce není tak rychlá

Hodnoty krouticího momentu uvedené v tabulce ukazují, že přísady podle předkládaného vynálezu mohou být úspěšně použity pro kondenzační reakci i jen s několika karbonátovými jednotkami. Zjištěné zvýšení krouticího momentu ukazuje, že probíhá kondenzace.

5

Příklad III: Kompatibilizace směsí polykarbonát/polyamid 6

Polyamid 6 (ultramidového typu) se zpracuje spolu s polykarbonátem (latexového typu) za použití dvojšroubového extrudéru Haake opatřeného speciálním šroubem pro míchání (průměr 16 mm). Průtok je 2 kg/h a použité přísady a jejich množství jsou uvedena v tabulce 7 (přísada B5: polyamid 6/polykarbonátový blokový kopolymer z příkladu 1). Pro srovnání se použije čistý polykarbonát. Produkty se okamžitě po granulaci vysuší ve vakuu při 90 °C, takže polyamid nemůže nasát žádnou vodu. Pomocí techniky vstřikování se připraví výlisky. Výlisky se testují za podmínek suchého vstřikování s ohledem na pevnost v tahu a modul E. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 7.

15

Tabulka 7

Materiál	Pevnost v tahu [MPa]	modul E [MPa]
100 hmotn.-% PC+ 0 hmotn.-% B5	61,2	2210
100 hmotn.-% PC + 2 hmotn.-% B5	57,3	2228
100 hmotn.-% PC + 4 hmotn.-% B5	56,4	2260
100 hmotn.-% PC + 6 hmotn.-% B5	56,0	2260
80 hmotn.-% PC/20 hmotn.-% PA 6 + 0 hmotn.-% B5	48,8	2310
80 hmotn.-% PC/20 hmotn.-% PA 6 + 2 hmotn.-% B5	62,3	2260
80 hmotn.-% PC/20 hmotn.-% PA 6 + 4 hmotn.-% B5	61,6	2240
80 hmotn.-% PC/20 hmotn.-% PA 6 + 6 hmotn.-% B5	63,4	2260

20

Dále se testuje index toku taveniny (MFI). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 8.

Tabulka 8

Materiál	MFI (280 °C; 2,16 kg) [g/10 min]
100 hmotn.-% PC+ 0 hmotn.-% B5	13,1
100 hmotn.-% PC + 2 hmotn.-% B5	15,4
100 hmotn.-% PC + 4 hmotn.-% B5	15,6
100 hmotn.-% PC + 6 hmotn.-% B5	16,7
80 hmotn.-% PC/20 hmotn.-% PA 6 + 0 hmotn.-% B5	18,1
80 hmotn.-% PC/20 hmotn.-% PA 6 + 2 hmotn.-% B5	29,8
60 hmotn.-% PC/20 hmotn.-% PA 6 + 0 hmotn.-% B5	12,1
60 hmotn.-% PC/20 hmotn.-% PA 6 + 2 hmotn.-% B5	16,2

Získané výsledky dokazují, že bylo dosaženo výborné kompatibilizace.

5

PATENTOVÉ NÁROKY

10

1. Způsob kondenzace oligo- a/nebo (ko-)polyamidů, **vyznačující se tím**, že se jako přísada použije nejméně jedna sloučenina s nejméně dvěma karbonátovými jednotkami.

15

2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že přísada dále obsahuje oligo- nebo polyamidové, oligo- nebo polyesterové, oligo- nebo polyetherové, oligo- nebo polyether-
esteramidové nebo oligo- nebo polyesteramidové jednotky.

20

3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že přísada má index taveniny 20 až 300.

25

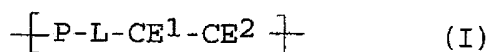
4. Způsob podle nejméně jednoho z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že přísadou je blokový kopolymer typu AB nebo typu A[BA]_n, kde A je polykarbonátový blok a B je nepolykarbonátový blok.

30

5. Způsob podle nároku 4, **vyznačující se tím**, že blok B je vybraný ze skupiny, kterou tvoří oligo- nebo polyamidové bloky, oligo- nebo polyesterové bloky, oligo- nebo polyetherové bloky, oligo- nebo polyetheresteramidové bloky, oligo- nebo polyesteramidové bloky nebo jejich směsi nebo (blok-)kopolymery.

6. Použití nejméně jedné sloučeniny s nejméně dvěma karbonátovými jednotkami jako přísady pro kondenzaci oligo- a/nebo (ko-)polyamidů.

7. Použití podle nároku 6, kde sloučenina dále obsahuje oligo- nebo polyamidové, oligo- nebo polyesterové, oligo- nebo polyetherové, oligo- nebo polyetheresteramidové nebo oligo- nebo polyesteramidové jednotky.
- 5 8. Použití podle nároku 6 nebo 7, kde sloučenina má index taveniny 20 až 300.
9. Použití podle nejméně jednoho z nároků 6 až 8, kde sloučeninou je blokový kopolymer typu AB nebo typu A[BA]_n, kde A je polykarbonátový blok a B je nepolykarbonátový blok.
- 10 10. Použití podle nároku 9, kde blok B je vybraný ze skupiny, kterou tvoří oligo- nebo polyamidové bloky, oligo- nebo polyesterové bloky, oligo- nebo polyesterové bloky, oligo- nebo polyetheresteramidové bloky, oligo- nebo polyesteramidové bloky nebo směsi nebo jejich (blok-)kopolymery.
- 15 11. Použití nejméně jednoho blokového kopolymeru typu AB nebo typu A[BA]_n, kde A je polykarbonátový blok a B je nepolykarbonátový blok, pro kompatibilizaci polymerů typu A a typu B.
- 20 12. Přísada pro kondenzaci oligo- a/nebo (ko-)polyamidů, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že obsahuje nejméně jednu strukturní jednotu vzorce I:



kde P je oligo- nebo polyamidový blok, oligo- nebo polyesterový blok, oligo- nebo polyetherový blok, oligo- nebo polyetheresteramidový blok, nebo oligo- nebo polyesteramidový blok, CE¹ a CE² jsou karbonátové jednotky, které mohou být stejné nebo různé a L je spojující skupina vybraná z dvouvazných skupin a jednoduché vazby.

25

13. Přísada podle nároku 12, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že L je skupina -COO-.
14. Přísada podle nároku 12 nebo 13, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že dále obsahuje oligo- nebo polykarbonátový blok, vázaný ke strukturní jednotce prostřednictvím CE².
- 30 15. Přísada podle nároku 12 nebo 13, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že P je oligo- nebo polyamidový blok.
- 35 16. Přísada podle nároku 13, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že ji lze získat extruzí polykarbonátu s polyamidem ukončeným skupinou COOH.
17. Použití přísady podle alespoň jednoho z nároků 12 až 16 pro kompatibilizaci směsí polyamidu a polykarbonátu.
- 40

45

Konec dokumentu
