



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

208710

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³

C 08 G 69/44

(22) Přihlášeno 09 07 76
(21) (PV 4566-76)

(32) (31)(33) Právo přednosti od 17 07 75
(75 22365) Francie

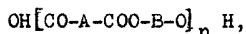
(40) Zveřejněno 30 01 81

(45) Vydáno 15 09 84

(72) Autor vynálezu FOY PAUL ing., PAŘÍŽ, KERN RENÉ ing., SAVIGNY-SUR-ORGE (FRANCIE)
(73) Majitel patentu ATO CHIMIE, SOCIÉTÉ ANONYME, COURBEVOIE (FRANCIE)

(54) Způsob přípravy blokových alifatických lineárních kopolyesteramidů

Předmětem vynálezu je způsob přípravy blokových kopolyesteramidů obecného vzorce



kde znamená

A lineární alifatický polyamidový blok a

B lineární alifatický kopolyesteramidový blok,

které mají dobré mechanické vlastnosti, vhodné pro výrobu tuhých nebo polotuhých předmětů získaných lisováním nebo vytlačováním.

Je známo, že když se má připravit kopolyesteramid přímo buď z původních surovin, to jest aminokyselin nebo laktamů nebo diaminů s dvojsytnými kyselinami a dvojmocnými alkoholy, nebo z polykondenzátu, který se nechá reagovat s nejméně jedním monomerm, získají se sloučeniny, které jsou málo vhodné pro výrobu neelastomerních tvarovaných předmětů.

Naopak je známo, že když se nechá reagovat, ve zvolených poměrech, lineární dikarboxylový polyamid s lineárním dihydroxylovaným polyesterem, je možno získat blokové kopolyesteramidy, jejichž mechanické vlastnosti umožňují získat termoplastické polotuhé výrobky, odolné proti nárazu.

Přesto však se syntéza těchto sloučenin, jak je popsána ve francouzském patentovém spisu číslo 75.11606, vyznačuje některými nevýhodami.

Když se totiž smísí polyamid s polyesterem, nejsou tyto dvě fáze mísitelné při roztavení a tato nemísitelnost mizí jen pomalu tou měrou, jakou postupuje polykondenzační reakce. Z toho plyne značně dlouhá doba trvání reakce.

208710

Na druhé straně, k usnadnění reakce polyamidu s polyesterem je nutné vycházet ze sloučenin, jejichž molekulová hmotnost je nanejvýš 10 000 u polyamidu a 6 000 u polyesteru, neboť čím delší jsou tyto bloky, tím pomalejší je mísitelnost fází a tím obtížnější dochází k polykondenzační reakci.

Kromě toho je tímto způsobem obtížné získat produkty, jejichž teplota měknutí podle Vicata je v rozmezí 140 až 200 °C a jejichž modul torzní tuhosti G, měřený metodou Clashe a Berga, je nejčastěji nižší než 196 MPa při teplotě 20 °C.

Vynález umožňuje odstranit tyto nevýhody a získat produkty vyznačující se lepšími mechanickými vlastnostmi za zvýšené teploty.

Způsob podle vynálezu k přípravě blokových alifatických lineárních kopolyesteramidů, vhodných pro výrobu tuhých nebo polotuhých předmětů lisováním nebo vytlačováním, majících teplotu měknutí podle Vicata vyšší než 140 °C a modul torzní tuhosti G, stanovený při teplotě 20 °C metodou Clashe a Berga, v rozmezí 49 až 392 MPa, se vyznačuje tím, že se nechá reagovat alifatický lineární kopolyesteramid s koncovými hydroxylovými skupinami o molekulové hmotnosti v rozmezí 1 000 až 10 000 s alifatickým lineárním polyamidem s koncovými karboxylovými skupinami o molekulové hmotnosti v rozmezí 2 000 až 15 000 při teplotě v rozmezí 200 až 300 °C za sníženého tlaku v rozmezí 13,3 až 266,6 Pa v přítomnosti $1 \cdot 10^{-4}$ až 2 hmotnostních % esterifikačního katalyzátoru.

Použití dihydroxylovaného kopolyesteramidu místo polyesteru jako výchozí suroviny spolu s dikarboxylovaným polyamidem pro syntézu blokového produktu má četné výhody.

Tak například, když se použije kopolyesteramidu, dosáhne se velmi rychle mísitelnosti při roztavení, což umožňuje uskutečnit polykondenzaci v mnohem kratší době. Dále, tato rychle dosažená mísitelnost fází umožňuje použít při reakci polyamidy a kopolyesteramidy mající vyšší molekulové hmotnosti. Molekulová hmotnost použitých kopolyesteramidů je v rozmezí 1 000 až 10 000, s výhodou v rozmezí 3 000 až 9 000. Molekulová hmotnost použitých polyamidů je v rozmezí 2 000 až 15 000, s výhodou v rozmezí 4 000 až 12 000.

Jinou výhodou způsobu podle vynálezu je, že se použitím kopolyesteramidu místo polyesteru získají za srovnatelných experimentálních podmínek produkty mající lepší odolnost vůči teplu. Za použití dihydroxylovaných kopolyesteramidů je možno snadno dosáhnout teplot měknutí podle Vicata v rozmezí 150 až 200 °C, zatímco při použití dihydroxylovaných polyesterů je velmi nesnadné získat produkty mající teplotu měknutí podle Vicata vyšší než 140 °C.

Použitý dihydroxylovaný kopolyesteramid je sloučenina povahy polyesteru mající amidové skupiny v menším množství v řetězci a hydroxylové skupiny na konci řetězce. Tento kopolyesteramid je možno získat přímo z monomerů.

Kopolykondenzát získaný reakcí dihydroxylovaného kopolyesteramidu s dikarboxylovým polyamidem je blokový produkt, mající mechanické vlastnosti vhodné k získání lisovaných nebo vytlačovaných předmětů.

Kopolyesteramid s koncovými hydroxylovými skupinami, použitý při reakci podle vynálezu, se získá tím, že se nechají současně reagovat monomery, kterých by bylo normálně zapotřebí pro syntézu dikarboxylového polyamidu a dihydroxylového polyesteru: aminokyselina nebo laktam nebo lineární alfa,omega-diamin, s alfa,omega-dikyselinou a alfa-omega-diolem, přičemž diol je v nadbytku, vztaženo na stechiometrii funkčních skupin, aby se vytvořily koncové hydroxylové skupiny.

Jako monomerů je možno použít laktamů, jako jsou kaprolaktam, enantholaktam, dekalaktam, undekanolaktam, dodekalaktam, dále aminokyselin, jako je kyselina 6-aminokapronová, kyselina 11-aminoundekanová, lineárních alifatických alfa,omega-diaminů, jako je hexamethylen-diamin, nonamethylen-diamin, dodekamethylen-diamin, lineárních alifatických, alfa,omega-dikarboxylových kyselin, jako je kyselina jantarová, glutamová, adipová, pimelová, korková, azelainová, sebaková, dodekandikyselina, alifatických alfa,omega-diolů, jako je ethylen-glykol, propylenglykol, 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol nebo 1,10-dekandiol.

K získání tohoto kopolyesteramidu s koncovými hydroxylovými skupinami se zahřívá směs monomerů v atmosféře inertního plynu až do roztavení při teplotě zpravidla kolem 200 °C. Pak se přidá katalyzátor a směs se znovu zahřívá po 2 až 3 hodiny. Poté se teplota zvýší o několik desítek stupňů za použití vakua v rozmezí 66,6 až 266,6 Pa k odstranění nadbytku diolu.

Tohoto kopolyesteramidu se může použít tak, jak se získá, při polykondenzační reakci s dikarboxylovým polyamidem, a množství katalyzátoru, které obsahuje, zpravidla dostačuje pro katalyzování polykondenzační reakce tohoto kopolyesteramidu s polyamidem; v opačném případě stačí přidat dostatečné doplňkové množství katalyzátoru pro uspokojení příslušných reakčních podmínek.

Výchozí kopolyesteramid, získaný z monomerů, se výhodně vyznačuje hmotnostním poměrem polyamidových složek vzhledem k polyesteru přibližně 50% a spíše mírným nadbytkem polyesterových skupin vzhledem k polyamidovým skupinám.

Obě výchozí sloučeniny se použijí v takovém množství, aby se dosáhlo mírného nadbytku hydroxylových skupin.

Dikarboxylový polyamid se získá buď polymerací laktamu, nebo polykondenzací alfa,omega-aminokyselin nebo soli dikyselin a diaminu v přítomnosti 0,5 až 5 hmotnostních % lineární alifatické dikyselin, vztaženo na karboxylové skupiny.

Ve výsledném produktu činí hmotnostní poměr polyamidových skupin v blokovém produktu nejméně 60 %.

Teplota polykondenzační reakce kopolyesteramidu s dikarboxylovým polyamidem je v rozmezí 200 až 300 °C.

Trvání reakce v podstatě závisí na reakčním objemu. Čím větší je reakční objem, tím delší je průběh reakce za jinak týchž podmínek. Při reakčním objemu v rozmezí 0,5 až 1 litr je doba trvání reakce v rozmezí půl hodiny až 4 hodin, s výhodou v rozmezí jedné až dvou hodin.

Katalyzátorem je přeeesterifikační katalyzátor, například alkyltitanát, octan zinečnatý, kysličník antimonitý, kysličník olovnatý; používá se v množství $1 \cdot 10^{-4}$ až 2 %, s výhodou $5 \cdot 10^{-4}$ až $3 \cdot 10^{-3}$ %, vztaženo na celkovou reakční směs.

Polykondenzační reakce se provádí za sníženého tlaku, obvykle v rozmezí 13,3 až 666,5 Pa.

Kontrolní a identifikační parametry získaných produktů jsou tyto:

- teplota tání se stanoví diferenční termickou analýzou;
- teplota měknutí podle Vicata ve °C se stanoví podle normy ASTM D 1525 65 T;
- logaritmické viskozitní číslo se stanoví v metakresolu při teplotě 25 °C při koncentraci 0,5 g/100 ml;
- prodloužení tahem se měří podle normy ASTM D 638 72;
- modul torzní tuhosti G se stanoví podle normy ASTM D 1043 61 T (metodou Clashe a Berga).

Dále uvedené příklady vynález blíže objasňují, aniž omezují jeho rozsah.

P ř í k l a d 1

Příprava kopolyesteramidu s koncovými hydroxylovými skupinami.

Do reaktoru o objemu 1 litru, opatřeného míchadlem, teploměrem, trubicí pro připojení vakua a trubicí pro přivádění plynu, se vnese 274 g kyseliny 11-aminoundekanové, 216 g kyseliny adipové a 180 g ethylenglykolu.

Směs se zahřívá až do roztavení v atmosféře dusíku. Pak se přidá 0,6 ml tetraisopropyltitanátu, načež se reakční směs za míchání zahřívá po 3 hodiny při teplotě 195 °C za atmosférického tlaku v atmosféře dusíku, načež se teplota během 2,5 hodiny zvýší na 220 °C za sníženého tlaku 133,3 Pa, aby se podporovala kondenzační reakce a odstranil nadbytek ethylenglykolu. Získá se polymer s koncovými hydroxylovými skupinami o molekulové hmotnosti 5 400.

Příprava blokového kopolyesteramidu.

Do reaktoru o obsahu 0,5 l, opatřeného míchadlem, trubicí pro přivádění plynu a trubicí pro připojení vakua, se vnese 86,2 g kopolyesteramidu s koncovými hydroxylovými skupinami, vyrobeného výše popsaným způsobem, a 113,8 g dikarboxylového polyamidu 11 o molekulové hmotě 7 270, získaného reakcí kyseliny 11-aminoundekanové po 3 hodiny v atmosféře dusíku při teplotě 240 °C v přítomnosti 1,86 % své hmotnosti kyseliny adipové.

Směs se zahřívá za míchání po 2 hodiny za sníženého tlaku 133,3 Pa.

Získaný blokový kopolyesteramid se vyznačuje těmito parametry:

logaritmické viskozitní číslo: 0,98 dl/g,
teplota tání: 175 °C.

Rozpuštěním 5 g surového polymeru v koncentrované kyselině sírové a vysrážením za studena do vody se získají polyamidové bloky o střední molekulové hmotnosti 3 000.

Mechanické zkoušky se provádějí na vzorcích o tloušťce 2 mm a délce 50 mm v zúženém úseku, kteréžto vzorky se získají vytlačováním tohoto kopolyesteramidu ve vytlačovacím lisu, s následným vstřikováním pod tlakem 51,5 MPa při teplotě 190 °C ve vstřikovacím šnekovém stroji.

Prodloužení na mezi kluzu činí 12 % při zatížení 12,7 MPa a tažnost činí 415 % při zatížení 28,9 MPa.

Hodnota modulu torzní tuhosti G, měřená metodou Clashe a Berga, činí 108,8 MPa při teplotě 22 °C.

Teplota měknutí podle Vicata: 149 °C.

P ř í k l a d 2

Tento příklad je uveden jako srovnávací k příkladu 1, aby se doložilo, že při použití polyesteru s koncovými hydroxylovými skupinami místo kopolyesteramidu se reakční doba prodlužuje a tepelné vlastnosti získaného produktu jsou méně dobré.

Do baňky o objemu 0,5 litru se vnese 150 g dikarboxylového polyamidu 11 o molekulové hmotnosti 5 000, 52 g polyethylenglykoladipátu s koncovými hydroxylovými skupinami a mo-

lekulové hmotnosti 1 700. Směs se zahřívá v atmosféře dusíku až do roztavení. Pak se přidá 0,2 ml tetraisopropylorthotitanátu a směs se za míchání zahřívá při teplotě 260 °C za sníženého tlaku 133,3 Pa. Reakční podmínky se udržují po 4 hodiny.

Získaný produkt se vyznačuje těmito parametry:

logaritmické viskozitní číslo: 1,0 dl/g,
teplota tání: 160 °C,
teplota měknutí podle Vicata: 130 °C.

Ze srovnání s výsledky získanými v příkladu 1 vyplývá snížení teploty tání a teploty měknutí podle Vicata.

P ř í k l a d 3

Příprava kopolyesteramidu s hydroxylovými koncovými skupinami.

Postupem podle příkladu 1 se polykondenzuje 289,8 g hexamethylendiaminadipátu, 180,2 g ethylenglykolu a 213,2 g kyseliny adipové v přítomnosti 0,6 ml isopropylorthotitanátu.

Získá se polykondenzát s koncovými hydroxylovými skupinami o molekulové hmotnosti 5 500. 100 g takto získaného polyesteramidu se zahřívá po 90 minut při teplotě 260 °C za sníženého tlaku 133,3 Pa se 100 g dikarboxylového polyamidu 12 o molekulové hmotnosti 5 500.

Získaný polyesteramid se vyznačuje těmito vlastnostmi:
logaritmické viskozitní číslo: 1,05 dl/g,
teplota tání: 175 °C.

Za použití zkušebních tělísek, získaných týmž způsobem jako v příkladu 1, se provedou mechanické zkoušky s těmito výsledky:

teplota měknutí podle Vicata:	146 °C,
prodloužení na mezi kluzu činí 11 %	
při zatížení	12,6 MPa,
tažnost činí	473 % při zatížení 30,4 MPa,
hodnota modulu torzní tuhosti G činí	92,6 MPa při teplotě 23 °C.

P ř í k l a d 4

Jako v příkladu 1 se připraví polyesteramid s hydroxylovými koncovými skupinami tím, že se nechá reagovat 219 g kyseliny 11-aminoundekanové, 254 g kyseliny adipové a 216 g ethylenglykolu v přítomnosti 0,6 ml isopropyltetraorthotitanátu po 3 hodiny v atmosféře dusíku při teplotě 185 °C.

K odstranění nadbytku ethylenglykolu se pak reakční směs zahřívá na teplotu 220 °C za sníženého tlaku 133,3 Pa. Získá se polyesteramid s koncovými hydroxylovými skupinami o střední molekulové hmotnosti 3 290.

Polyamid s koncovými karboxylovými skupinami se připraví tím, že se nechá reagovat 800 g hexamethylendiaminadipátu s 26,2 g kyseliny adipové po 3 hodiny při teplotě 285 °C v atmosféře dusíku. Získá se polyamid 66 s koncovými karboxylovými skupinami o střední molekulové hmotnosti 4 000.

Do reaktoru o objemu 0,5 litru se vnese 109,6 g dikarboxylového polyamidu a 90,3 g polyesteramidu, jak byly výše připraveny.

Směs se zahřívá za míchání po 2 hodiny za sníženého tlaku 133,3 Pa. Získaný kopolyester se vyznačuje těmito vlastnostmi:

logaritmické viskozitní číslo:	0,93 dl/g,
teplota měknutí podle Vicata:	186 °C,
prodloužení na mezi kluzu činí 11 % při zatížení	15,9 MPa,
tažnost činí	275 % při zatížení 19,6 MPa,
hodnota modulu torzní tuhosti G je	152,5 MPa při teplotě 22 °C.

P ř í k l a d 5

Postupem popsaným v příkladu 4 se připraví dikarboxylový polyamid 66 o molekulové hmotnosti 3 000.

Dále se připraví polyesteramid s hydroxylovými koncovými skupinami o střední molekulové hmotnosti 5 100 postupem podle příkladů 1 a 3 za použití hexamethyldiaminadipátu, ethylenglykolu a kyseliny adipové.

Jako v příkladu 1 se nechá 1,5 hodiny reagovat při teplotě 260 °C 126 g hydroxylovaného polyesteramidu se 74 dikarboxylového polyamidu.

Získá se produkt, u něhož hmotnostní poměr polyamidových a polyesterových bloků je 56:44. Získaný kopolyesteramid má logaritmické viskozitní číslo 0,96 dl/g, a teplotu tání 205 °C.

Mechanické zkoušky za použití zkušebních tělísek, připravených, jak popsáno v příkladu 1, měly tyto výsledky:

teplota měknutí podle Vicata:	159 °C,
prodloužení na mezi kluzu činí 11 % při zatížení	16,7 MPa,
tažnost činí	295 %, při zatížení 18,0 MPa,
hodnota modulu torzní tuhosti G je	137,5 MPa při teplotě 23 °C.

P ř í k l a d 6

Postupem podle příkladu 1 se nechá reagovat 79 g dikarboxylového polyamidu 6 o střední molekulové hmotnosti 3 690 se 104 g polyesteramidu s koncovými hydroxylovými skupinami o střední molekulové hmotnosti 4 800, který se získá polykondenzací směsi hexamethyldiaminadipátu kyseliny adipové a ethylenglykolu v přítomnosti 0,4 ml tetraisopropylorthotitanátu.

Směs se zahřívá za míchání za sníženého tlaku 133,3 Pa po 2 hodiny při teplotě 265 °C. Získaný kopolyesteramid se vyznačuje hmotnostním poměrem polyamidových a polyesterových bloků 59:41.

Logaritmické viskozitní číslo:	0,91 dl/g,
teplota tání:	180 °C.

Při mechanických zkouškách byly zjištěny tyto výsledky:

teplota měknutí podle Vicata:	148 °C,
prodloužení na mezi kluzu činí 11 % při zatížení	10,6 MPa,

tažnost číní 630 % při zatížení 30,9 MPa,
hodnota modulu torzní tuhosti G je 96,1 MPa, při teplotě 20 °C.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy blokových alifatických lineárních kopolyesteramidů, vhodných pro výrobu tuhých nebo polotuhých předmětů lisováním nebo vytlačováním, majících teplotu měknutí podle Vicata vyšší než 140 °C a modul torzní tuhosti G, stanovený metodou Clashe a Berga, v rozmezí 49 až 392 MPa při teplotě 20 °C, vyznačující se tím, že se nechá reagovat alifatický lineární kopolyesteramid s koncovými hydroxylovými skupinami o molekulové hmotnosti v rozmezí 1 000 až 10 000 s alifatickým lineárním polyamidem s koncovými karboxylovými skupinami o molekulové hmotnosti v rozmezí 2 000 až 15 000 při teplotě v rozmezí 200 až 300 °C za sníženého tlaku v rozmezí 13,3 až 266,6 Pa v přítomnosti $1 \cdot 10^{-4}$ až 2 hmotnostních % esterifikačního katalyzátoru.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se nechá reagovat kopolyesteramid s koncovými hydroxylovými skupinami o molekulové hmotnosti v rozmezí 3 000 až 9 000 s lineárním alifatickým polyamidem s koncovými karboxylovými skupinami o molekulové hmotnosti v rozmezí 4 000 až 12 000 v přítomnosti $5 \cdot 10^{-4}$ až $3 \cdot 10^{-3}$ hmotnostních % esterifikačního katalyzátoru.

3. Způsob podle bodu 1 nebo 2, vyznačující se tím, že se jako esterifikačního katalyzátoru použije tetraalkylorthotitanát.

4. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že se jako katalyzátoru použije tetraisopropylorthotitanát.