



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **233 850 A5**4(51) **C 08 G 81/00**
C 08 G 69/14**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP C 08 G / 270 605 8	(22)	11.12.84	(44)	12.03.86
(31)	560,714	(32)	12.12.83	(33)	US
	623,257		21.06.84		
	670,188		13.11.84		

(71) siehe (73)

(72) Gabbert, James D.; Hedrick, Ross M., US

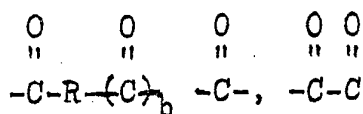
(73) MONSANTO COMPANY, 800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis, Missouri 63167, US

(54) **Verfahren zur Herstellung von Nylonblockcopolymeren**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Nylonblockcopolymeren, bei dem ein C₃- bis C₁₄-Lactam, ein funktionalisiertes Acyllactammaterial, mindestens ein polyfunktionelles Amin und ein Lactam-Polymerisationskatalysator vermischt werden und das Gemisch Polymerisationsbedingungen unterzogen wird. Erfindungsgemäß geht man so vor, daß das Masseverhältnis von C₃- bis C₁₄-Lactam zu funktionalisiertem Acyllactammaterial und polyfunktionellem Amin im Bereich von 9:1 bis 1:9 liegt, daß das funktionalisierte Acyllactammaterial von einem Elastomerpolymer mit einer zwischen etwa 200 und etwa 15000 liegenden relativen Molekülmasse abgeleitet ist, daß die Acyllactamgruppe ein C₃- bis C₁₄-Lactamderivat einer Carbonsäure, einer Sulfonsäure, einer Phosphorsäure oder ein Thiocarboxyderivat einer Carbonsäure ist, und daß das Amin eine relative Molekülmasse von mindestens 60 hat und seine Polyfunktionalität durch mindestens 2 primäre oder sekundäre Amingruppen geschaffen wird.

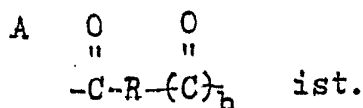
Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines Nylonblockcopolymeren, bei dem ein C₃ bis C₁₄-Lactam, ein funktionalisiertes Acyllactammaterial, mindestens ein polyfunktionelles Amin in einer Menge von mindestens 0,02 Äquivalent je Äquivalent des funktionalisierten Acyllactammaterials und ein Lactam-Polymerisationskatalysator vermischt werden und das Gemisch Polymerisationsbedingungen unterzogen wird, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Masseverhältnis von C₃ bis C₁₄-Lactam zu funktionalisiertem Acyllactammaterial und polyfunktionellem Amin im Bereich von 9:1 bis 1:9 liegt, daß das funktionalisierte Acyllactammaterial von einem Elastomerpolymer mit einer zwischen etwa 200 und etwa 15000 liegenden relativen Molekülmasse abgeleitet ist, daß die Acyllactamgruppe ein C₃ bis C₁₄-Lactamderivat einer Carbonsäure, einer Sulfonsäure, einer Phosphorsäure oder ein Thiocarboxylderivat einer Carbonsäure ist, und daß das Amin eine relative Molekülmasse von mindestens 60 hat und seine Polyfunktionalität durch mindestens 2 primäre oder sekundäre Amingruppen geschaffen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das funktionalisierte Acyllactammaterial von einem Polyether, einem Polyester-Ether, einem Polyester-Kohlenwasserstoff, einem Kohlenwasserstoff oder Kombinationen davon abgeleitet ist, daß die Acyllactamgruppe von einer Carbonsäure abgeleitet ist, und daß es sich bei dem polyfunktionellen Amin um ein Polyetheramin, ein Polyester-Etheramin, ein Polyester-Kohlenwasserstoffamin, ein Kohlenwasserstoffamin oder Kombinationen davon handelt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß das funktionalisierte Acyllactammaterial durch die allgemeine Formel $Z[O-A-(Q)_b]$ dargestellt ist, worin
Z ein Rest eines Elastomerpolymeren ist;
A aus der



- umfassenden Gruppe ausgewählt ist, in der
- b eine ganze Zahl von 1, 2 oder 3 ist;
 - R aus Kohlenwasserstoff- oder Polyethergruppen ausgewählt ist;
 - R₁ aus Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Alkyloxy-, Aryloxy- oder Aralkyloxygruppen ausgewählt ist;
 - n eine ganze Zahl größer als 1 ist; und
 - Q der Rest von ε-Caprolactam oder 2-Pyrrolidon ist.

4. Verfahren nach Anspruch 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Z-Segment ein Polyether, ein Kohlenwasserstoff, ein Polyester-Ether, oder ein Polyester-Kohlenwasserstoff mit einer relativen Molekülmasse von mindestens 1000 ist und



5. Verfahren nach Anspruch 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß das polyfunktionelle Amin eine im Bereich von etwa 60 bis etwa 50000 liegende relative Molekülmasse hat.
6. Verfahren nach Anspruch 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß R 1,3- oder 1,4-Phenylen ist und das polyfunktionelle Amin ein Polyetheramin mit einer im Bereich von etwa 400 bis etwa 5000 liegenden relativen Molekülmasse ist.
7. Verfahren nach Anspruch 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß mindestens 0,2 Äquivalent polyfunktionelles Amin mit funktionalisiertem Acyllactammaterial umgesetzt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß 0,3 bis 0,6 Äquivalent polyfunktionelles Amin mit funktionalisiertem Acyllactammaterial umgesetzt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Mischvorgang bei einer unter etwa 110°C liegenden Temperatur und der Polymerisationsvorgang bei einer im Bereich von etwa 110 bis 150°C liegenden Temperatur ausgeführt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Nylonblockcopolymeren.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Im allgemeinen können Nylonblockcopolymeren aus abwechselnden Blöcken von Polyamidsegmenten und anderen Segmenten, z. B. Segmenten von Elastomerpolymerresten wie Resten von Polyethern, Polyestern, Kohlenwasserstoffen oder Polysiloxanen bestehen. Diese Nylonblockcopolymeren werden normalerweise durch Copolymerisation von Lactammonomer und Elastomerpolymeren hergestellt und können je nach der Struktur des verwendeten Elastomerpolymeren entweder linear oder verzweigt sein. Eine ausführlichere Beschreibung über die Struktur und Herstellungsweise eines bestimmten Typs von Nylonblockcopolymer ist in der Hedrick und Gabbert erteilen US-PS 4.031.164 zu finden. Die in dem Patent von Hedrick und Gabbert definierten Polyamidsegmente und Segmente von Elastomerpolymerresten der Nylonblockcopolymeren tragen mit ihren jeweiligen Eigenschaften zu dem fertigen Polymer bei. Zur Gewinnung eines Materials mit höherem Modul können Polyamidsegmente mit höherer relativer Molekülmasse und/oder höherem Masseanteil verwendet werden. Eine größere Zugdehnung und bessere Schlageigenschaften können durch den Einsatz größerer Masseanteile Elastomerpolymere und/oder solcher mit höherer relativer Molekülmasse bei der Herstellung der Nylonblockcopolymeren erzielt werden.

Ziel der Erfindung

Es wäre vorteilhaft und ein Fortschritt der Technik, wenn andere Möglichkeiten zur Veränderung der Eigenschaften von Nylonblockcopolymeren gefunden würden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Erfindung betrifft die Vernetzung von Nylonblockcopolymeren durch den Einsatz polyfunktioneller Amine. Die erfindungsgemäßen vernetzten Nylonblockcopolymeren werden durch die Schaffung eines Reaktionsschemas gewonnen, in dem polyfunktionelle Amine Nylonblockcopolymeren vernetzen. Das kann beispielsweise durch die Reaktion zwischen funktionalisierten Acyllactamstoffen und polyfunktionellen Aminen zur Gewinnung von vernetzten funktionalisierten Acyllactamstoffen erfolgen, die gleichzeitig oder anschließend mit Lactammonomer in Gegenwart eines Lactampolymerisationskatalysators zur Bildung vernetzter Nylonblockcopolymeren umgesetzt werden. Die Eigenschaften der resultierenden Nylonblockcopolymeren können je nach dem Vernetzungsgrad variiert werden. Die Erfindung betrifft die vernetzten Nylonblockcopolymeren, die vernetzten funktionalisierten Acyllactamstoffe, aus denen diese Nylonblockcopolymeren hergestellt werden können, und die Verfahren zur Herstellung dieser vernetzten funktionalisierten Acyllactamstoffe und Nylonblockcopolymeren.

Nylonblockcopolymeren bestehen im allgemeinen aus abwechselnden Blöcken und Polyamidsegmenten

$$\left(\text{--NH--Y--}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C--} \right)_m$$
 worin Y eine Alkylengruppe ist und m eine ganze Zahl über Eins, und Resten von Elastomerpolymeren wie Polyethern, Kohlenwasserstoffen, Polyestern oder Polysiloxanen oder Kombinationen davon. Eine ausführlichere Beschreibung eines bestimmten Typs von Nylonblockcopolymer ist in US-PS 4.031.164 zu finden, die hier durch Bezugnahme einbezogen wird.

Es gibt zahlreiche Verfahren zur Herstellung von Nylonblockcopolymeren. Eine allgemeine Verfahrensweise besteht in der Verwendung von vorpolymerisierten Elastomerpolymeren (Polymeren, die Elastomersegmente in den Nylonblockcopolymeren zur Verfügung stellen) und Lactammonomer, bei der das Elastomerpolymer so hergestellt wird, daß es eine Lactaminitiatorgruppe besitzt, von der zusätzliches Lactammonomer zur Bildung von Polyamidsegmenten polymerisiert. Die Lactaminitiatorgruppe kann eine Acyllactamgruppe sein, die ein bekannter Initiator bei der Lactampolymerisation ist. Der Einsatz von Elastomerpolymeren, die so hergestellt wurden, daß sie Lactamgruppen für die Herstellung von Nylonblockcopolymeren aufweisen, wird in den gleichfalls anhängigen US-Anmeldungen, Anmeldeaktenzeichen 467.625 und 467.703 beschrieben, die an den gleichen Zedenten wie die vorliegende Anmeldung abgetreten wurden und hier gleichfalls unter Bezugnahme einbezogen werden. Diese beschriebenen funktionellen Acyllactamstoffe können dann mit Lactammonomer in Gegenwart eines basischen Lactam-Polymerisationskatalysators zur Bildung von Nylonblockcopolymeren umgesetzt werden. Wie oben bereits erläutert wurde, besitzen Nylonblockcopolymeren die Eigenschaften, zu denen die Elastomerpolymerreste und Polyamidsegmente beigetragen haben.

Erfindungsgemäß wurde ermittelt, daß die Gesamteigenschaften des fertigen Polymeren durch Vernetzung von Nylonblockcopolymeren mit polyfunktionellen Aminen selbst unter Konstanthaltung der relativen Molekülmasse und des Masseanteiles von Elastomerpolymeren variiert werden können. Bei einem Ausführungsbeispiel wird diese Vernetzung durch Herbeiführung der Reaktion zwischen mindestens einem funktionalisierten Acyllactammaterial und mindestens einem polyfunktionellen Amin und die anschließende oder gleichzeitige Reaktion mit Lactammonomer in Gegenwart eines Lactampolymerisationskatalysators erzielt.

Für die Zwecke der Erfindung soll unter dem Begriff „polyfunktionelles Amin“ eine organische Verbindung zu verstehen sein, so zum Beispiel ein Polymer, das so hergestellt wurde, daß es mindestens zwei primäre oder sekundäre Amingruppen, und besser noch mindestens drei primäre oder sekundäre Amingruppen besitzt. Die für die praktische Ausführung der Erfindung brauchbaren polyfunktionellen Amine können eine variierende relative Molekülmasse und einen variierenden Typ von organischer Verbindung aufweisen. Es ist zu beachten, daß erfindungsgemäß geeignete polyfunktionelle Amine diejenigen des Typs sind, die funktionalisierte Acyllactamstoffe und/oder Nylonblockcopolymeren vernetzen können. Außerdem kann die Position der Aminfunktionalität je nach der organischen Verbindung am Ende der organischen Verbindung oder innerhalb der organischen Verbindung vorhanden sein, wie beispielsweise bei intralinearer Amingruppe. Das polyfunktionelle Amin muß mindestens zwei funktionelle Amingruppen, die primär oder sekundär sind, besitzen. Tertiäre Amine würden mit der Acyllactam-Funktionalität des funktionalisierten Acyllactammaterials keine Reaktion eingehen und daher keine erfindungsgemäße Vernetzung von Nylonblockcopolymeren herbeiführen. Wie der Fachmann jedoch weiß, können typische kommerzielle polyfunktionelle Aminzusammensetzungen eine Verteilung polyfunktioneller Amine aufweisen, die eine Verteilung primärer, sekundärer und tertiärer Amine besitzen. Eine Zusammensetzung dieses Typs ist für die praktische Durchführung der Erfindung so lange zu gebrauchen, wie eine ausreichende Menge polyfunktioneller Amine mit mindestens zwei und besser noch mindestens drei primären oder sekundären Amingruppen bereitgestellt wird, die mit der Acyllactam-Funktionalität der funktionalisierten Acyllactamstoffe reagieren und zur Vernetzung der funktionalisierten Acyllactamstoffe und schließlich dem Nylonblockcopolymer führen.

Wie oben erwähnt wurde, sind verschiedene Typen und relative Molekülmassen polyfunktioneller Amine so lange für die praktische Ausführung der Erfindung nützlich, wie sie zur Vernetzung von funktionalisierten Acyllactamstoffen und/oder Nylonblockcopolymeren führen können. Der angewandte Typ des polyfunktionellen Amins kann die physikalischen Eigenschaften des daraus hergestellten Nylonblockcopolymeren beeinflussen. Bevorzugte polyfunktionelle Amine umfassen Polyetheramine, Polyamine, Polyesteramine und Kohlenwasserstoffamine. Typische Bereiche relativer Molekülmassen dieser polyfunktionellen Amine betragen mindestens 60 und besser noch etwa 500 bis etwa 100.000. Unter dem in der gesamten Beschreibung und den folgenden Beispielen gebrauchten Begriff „relative Molekülmasse“ ist die relative Zahlenmittel-Molekülmasse zu verstehen, die nach im Fachgebiet bekannten Verfahren ermittelt wurde. Bevorzugte polyfunktionelle Amine sind Polyoxyalkylenpolyamine, worin die Alkylengruppe C_2 bis C_4 ist und die im Bereich von etwa 400 bis etwa 5000 liegende relative Molekülmassen besitzen. Andere bevorzugte polyfunktionelle Amine sind Kohlenwasserstoffamine mit zwischen etwa 600 und etwa 100.000 liegenden relativen Molekülmassen. Am meisten werden als polyfunktionelle Amine Polyamine bevorzugt, die im allgemeinen durch die Polymerisation von Alkyleniminen wie Ethylenimin und durch Polymerisation organischer Diamine wie Alkylen-diaminen hergestellt werden und Polyamine ergeben, die sekundäre und tertiäre Zwischenketten-Amingruppen aufweisen. Diese bevorzugten Polyamine haben zwischen etwa 60 und etwa 50.000 liegende relative Molekülmassen. Beispiele für derartige Polyamine sind Polyethylenimine, Diethylenetriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin und

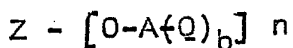
Triethylendiamin. Polyetheramine, Polyesteramine und Kohlenwasserstoffamine können von Polymeren hergestellt werden, die funktionelle Gruppen besitzen, die mit di- oder polyfunktionalisierten Aminmonomeren eine Reaktion eingehen und das entsprechende polyfunktionelle Amin ergeben. Sie können gleichfalls durch reduktive Amination von Polyolen, durch Cyanoethylierung von Polyolen und anschließende Hydrierung oder durch die Umsetzung von 2 Äquivalenten Diisocyanat mit jedem Hydroxy eines Polyols und Reaktion mit Wasser gewonnen werden. Andere Verfahren zur Herstellung derartiger polyfunktioneller Amine sind den Fachleuten überlassen.

Der Einsatz von Polyetheraminen oder anderen Polyaminen mit einer Glasatemperatur unter 20°C kann einen erheblichen Einfluß auf die Zugdehnungs- und Schlagfestigkeitseigenschaften des daraus hergestellten Nylonblockcopolymeren haben, vor allem dann, wenn das Polyamin eine verhältnismäßig hohe relative Molekülmasse besitzt. Der Einfluß auf diese Eigenschaften kann einen solchen Grad erreichen, daß die zur Herstellung des Nylonblockcopolymeren verwendeten funktionalisierten Acyllactamstoffe auf einer Mol-je-Mol-Basis mit dem Polyamin reduziert werden können, ohne daß die durch die Elastomerpolymerreste der funktionalisierten Acyllactamstoffe bedingten Gesamteigenschaften beeinträchtigt werden. Für erfindungsgemäße Zwecke soll unter dem Begriff „funktionalisierte Acyllactamstoffe“ jedes Elastomerpolymer (d. h. Polymer, das für das Nylonblockcopolymer Elastomersegmente zur Verfügung stellen kann) wie Polyether, Polyester, Kohlenwasserstoffe und Polysiloxane, die so hergestellt wurden, daß sie Acyllactamgruppen besitzen, zu verstehen sein. Mit dem Begriff „Acyllactamgruppe“ soll erfindungsgemäß das C₃ bis C₁₄-Lactamderivat einer Carbonsäure, einer Sulfonsäure, einer Phosphorsäure, ein Thiocarboxylderivat von Carbonsäure oder einer äquivalenten Säure gemeint sein. Mit dem Begriff „Acyllactam-Funktionalität“ soll die Anzahl von Acyllactamgruppen bezeichnet werden, die ein Molekül des funktionalisierten Acyllactammaterials besitzt. Diese funktionalisierten Acyllactamstoffe können auf beliebige bekannte Art und Weise hergestellt werden. Die bevorzugten Acyllactamgruppen sind von Carbonsäuregruppen abgeleitet. Für die erfindungsgemäßen Zwecke soll unter Elastomerpolymer ein Polymer zu verstehen sein, das bei der Koreaktion mit Lactammonomer ein Nylonblockcopolymer mit einer Rückgewinnung der Zugfestigkeit von mindestens etwa 50 % ergibt. Bei diesem Test wird die Zugfestigkeitsrückgewinnung an einem trockenen Polymerprüfkörper im geformten Zustand bestimmt, der um 50 % seiner ursprünglichen Länge (l) gedehnt und 10 Minuten lang vor Lösen der Zugspannung so gehalten wurde. Zehn Minuten nach der Entspannung wird die Länge (l_r) des Prüfkörpers gemessen. Die prozentuale Rückgewinnung der Zugfestigkeit beträgt

$$\frac{1,5 l - l_r}{0,5 l} \times 100$$

Obwohl verlangt wird, daß das Nylonblockcopolymer zu mindestens 50 Ma.-% aus Elastomerpolymer besteht, um bestimmen zu können, ob es die oben erläuterte Rückgewinnung der Zugfestigkeit besitzen wird, sollte man beachten, daß die Menge von Elastomerpolymer in den erfindungsgemäßen Nylonblockcopolymerzusammensetzungen nicht auf mindestens 50 Ma.-% begrenzt ist, weil geringere oder höhere Mengen im Bereich von 10 bis 90 Ma.-% dem Nylonpolymer gleichfalls verbesserte Eigenschaften verleihen.

Das funktionalisierte Acyllactammaterial wird von Elastomerpolymeren mit zwischen etwa 200 und etwa 15000, vorzugsweise zwischen etwa 1000 und 10000, und am besten zwischen 1000 und 6000 liegenden relativen Molekülmassen gewonnen. Bevorzugte funktionalisierte Acyllactamstoffe sind diejenigen, die von Polyethern mit relativen Molekülmassen von über 1000, vorzugsweise über 2000 und am besten zwischen etwa 4000 und 8000 abgeleitet werden. Andere bevorzugte funktionalisierte Acyllactamstoffe sind solche, die von Kohlenwasserstoffen mit relativen Molekülmassen von mindestens 1000 und vorzugsweise etwa 2000 bis etwa 5000 stammen. Andere bevorzugte funktionalisierte Acyllactamstoffe werden aus Polyester-Ethern oder Polyester-Kohlenwasserstoffen hergestellt, worin der Polyester aus Polyethern oder Kohlenwasserstoffen mit relativen Molekülmassen von mindestens 1000 hergestellt und durch di- oder trifunktionelle Säurehalogenide vernetzt wird. Ein bevorzugtes erfindungsgemäßes funktionalisiertes Acyllactammaterial hat die folgende allgemeine Formel:

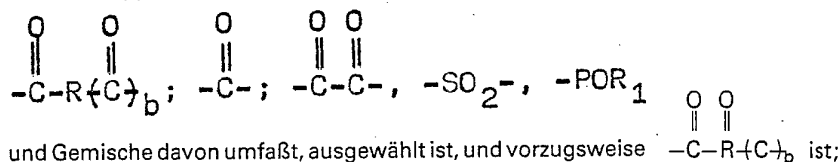


worin

Q ein Rest von C₃ bis C₁₂-Lactam, vorzugsweise E-Caprolactam und 2-Pyrrolidon und noch besser 2-Pyrrolidon ist;

Z ein Elastomerpolymersegment und besser ein Segment von einem Polyether, einem Polyester-Ether, einem Polyester-Kohlenwasserstoff oder einem Gemisch davon ist;

A aus der Gruppe, die



und Gemische davon umfaßt, ausgewählt ist, und vorzugsweise $-\text{C}-\text{R}-\text{C}-$ ist;

b eine ganze Zahl von 1, 2 oder 3 ist;

R aus Kohlenwasserstoff- und Polyethergruppen ausgewählt ist;

R₁ aus Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Alkyl-, Aryloxy-, Alkyl-, Aryloxy- und Halogengruppen ausgewählt ist; und

n eine ganze Zahl größer als Eins ist, vorzugsweise größer als 2, und am besten gleich 3 ist.

Diese bevorzugten funktionalisierten Acyllactamstoffe werden im allgemeinen durch die Umsetzung von hydroxy-funktionalisierten Polymeren wie Polyethern, Kohlenwasserstoffen, Polyestern, die Polyethersegmente oder Kohlenwasserstoffsegmente enthalten, oder Polysiloxanen mit polyfunktionellen Säurehalogeniden, die R-Gruppen mit einer relativen Molekülmasse bis zu 300 bereitstellen, wie Terephthaloylhalogenid oder Isophthaloylhalogenid (worin R Phenylen ist) in Gegenwart eines Säurespülmittels und die anschließende Umsetzung mit Lactammonomer hergestellt. Dem Fachmann dürfte aber klar sein, daß diese bevorzugten funktionalisierten Acyllactamstoffe auf verschiedenen Wegen hergestellt werden können. Die oben unter „Z“ genannten Segmente unterliegen den gleichen Beschränkungen hinsichtlich der relativen Molekülmasse wie oben für die zur Herstellung der funktionalisierten Acyllactamstoffe geeigneten Elastomerpolymere beschrieben wurde.

Geeignete Polyether-Z-Segmente sind die verschiedenen Polyalkylenoxide wie Polyethylenoxide, Polypropylenoxide und Poly(tetramethylenoxide). Als Beispiele für geeignete Polymerkohlenwasserstoffsegmente sind die verschiedenen Polyalkene und Polyalkadiene und Alkadiencopolymere zu nennen wie Polyethylen, Polypropylen und Polybutadien und Copolymere von Butadien und Acrylonitril. Beispiele für geeignete Polyestersegmente sind diejenigen, die durch die Umsetzung von Polyetherpolyolen wie Polyoxypropylenpolyol oder Polyoxyethylenpolyol mit polyfunktionellen Säurehalogeniden wie Terephthaloylchlorid zur Bildung eines Polyesterethers oder durch die Umsetzung eines Polymerkohlenwasserstoffpolyols wie Polybutadiendiol mit einem polyfunktionellen Säurehalogenid wie Terephthaloylchlorid zur Bildung eines Polyesterkohlenwasserstoffes hergestellt wurden. Vertreter geeigneter Polysiloxansegmente sind Siliciumpolycarbinol und Polydimethylsiloxandiole- und -polyole.

Die erfindungsgemäßen vernetzten Nylonblockcopolymere werden unter Bedingungen hergestellt, bei denen die polyfunktionellen Amine mit der Acyllactamgruppe der funktionalisierten Acyllactamstoffe vor oder gleichzeitig mit der Polymerisation des Lactammonomeren reagieren müssen. Das führt zur Vernetzung der funktionalisierten Acyllactamstoffe, die nach der anschließenden oder bei der gleichzeitigen Polymerisation von Lactammonomer in den vernetzten Nylonblockcopolymeren resultiert. Es sollte beachtet werden, daß erfindungsgemäß die Verwendung eines bestimmten Typs von funktionalisiertem Acyllactammaterial und/oder polyfunktionellem Amin für die Durchführung der Erfindung zu empfehlen ist, oder daß der Einsatz von Gemischen der oben beschriebenen funktionalisierten Acyllactamstoffe und/oder polyfunktionellen Amine günstig ist.

Das fertige Nylonblockcopolymer wird normalerweise aus mindestens 10 Ma.-%, vorzugsweise zwischen 10 und 90 Ma.-% und am besten etwa bis etwa 80 Ma.-% Lactamblockcopolymer bestehen.

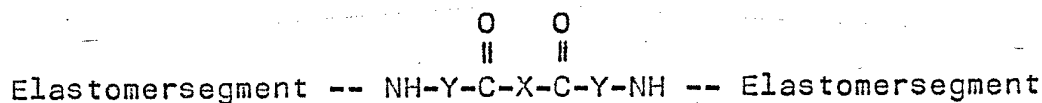
Die Reaktion zwischen den funktionalisierten Acyllactamstoffen und den polyfunktionellen Aminen kann als eine gesonderte unabhängige Reaktion mit dem Lactammonomer durchgeführt werden, wobei basischer Lactampolymerisations-Katalysator anschließend zugesetzt wird. Diese Reaktion zwischen funktionalisierten Acyllactamstoffen und den polyfunktionellen Aminen kann durch Vermischen von mindestens einem funktionalisierten Acyllactammaterial und mindestens einem polyfunktionellen Amin in entweder einem organischen Lösungsmittel oder in Lactammonomer wie Caprolactam bei zwischen etwa 100 und etwa 150°C liegenden Temperaturen über eine entsprechende Zeitspanne vorgenommen werden. Das Lactammonomer und der Lactampolymerisationskatalysator, der für die Polymerisation des Lactammonomeren bei der Herstellung von Nylonblockcopolymeren erforderlich ist, können nach dieser Reaktion zugegeben werden.

Die Reaktion zwischen den funktionalisierten Acyllactammaterial und dem polyfunktionellen Amin kann auch in Gegenwart des Lactammonomeren und des Katalysators erfolgen.

Wird dieses Verfahren angewandt, dann können die Reaktionsbedingungen so gewählt werden, daß die Reaktion zwischen dem polyfunktionellen Amin und dem funktionalisierten Acyllactammaterial gegenüber der Lactammonomerpolymerisation den Vorzug hat. Das kann dadurch geschehen, daß die Reaktionstemperatur unter der für die Lactampolymerisation optimalen Temperatur gehalten wird, indem die Temperatur zum Beispiel bei dem Vermischen unter etwa 100°C gehalten und dann auf eine über etwa 100°C liegende Temperatur, beispielsweise eine im Bereich von 110 bis 150°C liegende, erhöht wird, um die Lactammonomerpolymerisation zu unterstützen. Vorzugsweise werden die Reaktionsbedingungen so gewählt, daß die Reaktionen gleichzeitig ablaufen können, zum Beispiel durch schnelles Erhöhen der Temperatur auf 130 bis 150°C nach dem Vermischen der Reaktionspartner.

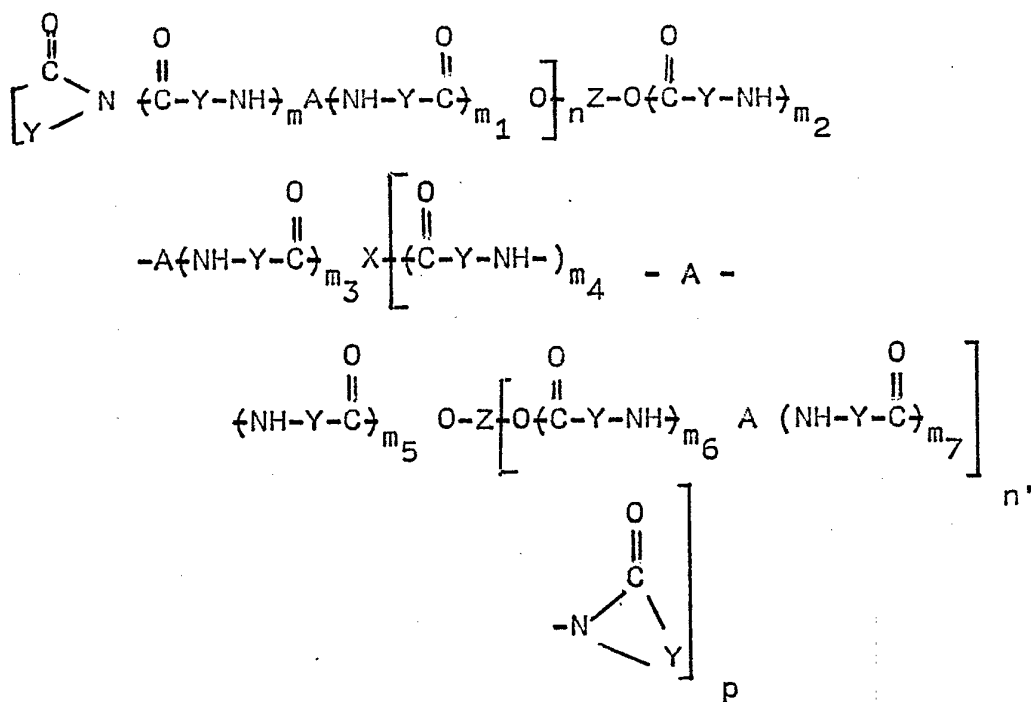
Die für die praktische Ausführung der Erfindung gewählte Menge von polyfunktionellem Amin sollte zur Verbesserung der Zugfestigkeitseigenschaften oder der Einreißfestigkeit des Nylonblockcopolymeren ausreichend sein. Die Menge wird weitgehend von der relativen Molekülmasse und der Funktionalität des Polyamins abhängen, wobei geringere Mengen bei hoher relativer Molekülmasse oder hoher Funktionalität erforderlich sind. Das Polyamin ist vorzugsweise in einer Menge von mindestens 0,02 Äquivalent, vorzugsweise mindestens 0,2 Äquivalent und am besten von 0,3 bis 0,6 Äquivalent Amin (primäres und sekundäres) je Äquivalent Acyllactam vorhanden.

Man nimmt an, daß man die resultierende Verknüpfung zwischen dem polyfunktionellen Amin und der Acyllactamgruppe des funktionalisierten Acyllactammaterials wie folgt darstellen kann:



worin X der Rest des polyfunktionellen Amins ist, worin die Verknüpfung durch die Amingruppen des polyfunktionellen Amins und die Carbonylgruppe des Lactamrestes zustandekommt. Das polyfunktionelle Amin, von dem X abgeleitet wurde, kann nach obiger Beschreibung die Amingruppen an den terminalen Positionen des Polymermoleküls, von dem Polymermolekül herabhängend oder in das Polymer als Intrapolymergruppen eingebaut, aufweisen.

Ein repräsentatives Nylonblockcopolymer, das aus einem bevorzugten funktionalisierten Acyllactammaterial, vernetzt durch ein polyfunktionelles Amin hergestellt wurde, hat die folgende allgemeine Formel:



worin Z und A die oben erläuterte Bedeutung haben.

- | | |
|----|--|
| X | ein Rest eines polyfunktionalen Amins ist, vorzugsweise von einem Polyetheramin, einem von einem Polyetheramin oder einem Polymerkohlenwasserstoffamin abgeleiteten Polyester, einem Polymerkohlenwasserstoffamin oder einem Polyamin; |
| Y | ein Alkylen oder substituiertes Alkylen mit etwa 3 bis etwa 14 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 3 oder 5 Kohlenstoffatomen und am besten 5 Kohlenstoffatomen ist; |
| p | eine ganze Zahl gleich oder größer als 1 und vorzugsweise größer als 3 ist; |
| m, | m ₁ , m ₂ , m ₃ , m ₄ , m ₅ , m ₆ und m ₇ je eine ganze Zahl gleich Eins oder höher ist; und |
| n | und n' je eine ganze Zahl von Eins oder höher, vorzugsweise Zwei oder darüber und am besten Drei oder darüber ist. |

Bei der oben angeführten Formel des vernetzten Nylonblockcopolymeren sollte man beachten, daß die Reaktion zwischen dem funktionalisierten Acyllactam-Elastomersegment und dem polyfunktionellen Amin in einer Amid-Verknüpfung ($-\text{NH}-\text{Y}-\text{CO}-\text{X}-\text{CO}-\text{Y}-\text{NH}-$) zwischen dem funktionalisierten Elastomersegment und dem polyfunktionellen Amin resultieren würde.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1 und 2

Die folgenden Beispiele zeigen zwei Verfahren zur Vernetzung von funktionalisierten Acyllactam-Elastomersegmenten. In Beispiel 1 wird das erfindungsgemäße Verfahren beschrieben, bei dem mit der Umsetzung von Polyol und Bisimid (oder Bisacyllactam) zur Bildung des funktionalisierten Acyllactam-Elastomersegmentes begonnen wird, das anschließend mit polyfunktionellem Amin und dann Lactammonomer umgesetzt wird. Beispiel 2 erläutert das erfindungsgemäße Verfahren, ausgehend von einem funktionalisierten Acyllactam-Elastomersegment, das durch ein polyfunktionelles Amin vernetzt und anschließend mit Lactammonomer umgesetzt wird. Bei den beiden Beispielen 1' und 2' wurden die gleiche Verfahrensweise und die gleichen Stoffe wie in den Beispielen 1 und 2 ohne das die polyfunktionelle Amin für einen Vergleich der Eigenschaften von erfindungsgemäßem vernetztem Nylonblockcopolymer und einem nicht auf diese Weise vernetzten Nylonblockcopolymer eingesetzt.

Beispiel 1

Ein 500-ml-Kolben wurde mit 117 Gramm eines mit Ethylenoxid abgedeckten Polyoxypropylentriols, relative Molekülmasse annähernd 4800, 26,3g Adipylbiscaprolactam, 5g Caprolactam und 1,5g Flectol H (einem Antioxydationsmittel) gefüllt. Das Gemisch wurde erhitzt und 30 Minuten lang unter einem Vakuum von 1 Millimeter (mm) bei 125°C gerührt und danach auch 85°C abgekühlt. In einem zweiten Kolben wurden 225g Caprolactam durch Erhitzen unter Vakuum, bis 25 ml des Materials abdestilliert waren, getrocknet. Das Caprolactam wurde anschließend auf 75°C abgekühlt, und 15 ml 3M Ethylmagnesiumbromid in Diethyletherlösung wurden zugegeben. Dieser Kolben wurde bis zur gründlichen Entgasung evakuiert, und 3,7 g eines Polyoxypropylendiamins (annähernde relativ Molekülmasse 230) wurden eingemischt.

Die Inhalte aus beiden Kolben wurden gleichzeitig in eine zuvor auf 130°C erhitzte, geschlossene, zweiteilige, mit Teflon beschichtete Form eingespritzt. Die beiden Teile der Form waren durch ein 1/8"-Teflon-Zwischenstück getrennt. Die Inhalte wurden durch einen statischen Kenics-Mischer von 1/4 Zoll × 6 Zoll unter Verwendung von zwei Zenitz-Zahnradpumpen Nr. 5 mit 200 U/min in die Form eingespritzt.

Nach 5 Minuten wurde das Gußstück aus der Form entnommen. Das resultierende Nylonblockcopolymer-Gußstück enthielt 40% Polyether.

Beispiel 2

Ein funktionalisiertes Acyllactammaterial wurde durch die Umsetzung von mit Ethylenoxid abgedecktem Polyoxypropylentriol (annähernde relative Molekülmasse 4800), Terephthaloylchlorid und einem Caprolactam-Überschuß in Tetrahydrofuran bei 40°C in Gegenwart von Triethylamin (das als Säurespülmittel wirkt) hergestellt. Das Molverhältnis von Triol zu Terephthaloylchlorid, die zur Herstellung dieses funktionalisierten Materials verwendet wurden, betrug 2:5.

Ein 500-ml-Kolben wurde mit 134 g des oben beschriebenen funktionalisierten Acyllactammaterials und 43 g Caprolactam gefüllt. Das Gemisch wurde unter Vakuum auf eine Blasentemperatur von 140°C erhitzt, um 25 ml Caprolactam abdestillieren, und danach auf 85°C abgekühlt.

In einem zweiten Kolben wurde eine 0,23 M Brommagnesiumcaprolactam-Lösung hergestellt, indem 15 ml 3 M Ethylmagnesiumbromid in Diethyletherlösung zu 200 g trockenem Caprolactam gegeben wurden. Dann wurden 2,12 ml (2,0 g) Polyoxypropylendiamin (annähernde relative Molekülmasse 230) zugesetzt. Die Äquivalente von primären und sekundären Aminen des polyfunktionellen Amins betrugen 30% des Acyllactam-Gruppenäquivalents des funktionalisierten Acyllactammaterials. Das Material der beiden Kolben wurde in eine Form nach der obigen Beschreibung von Beispiel 1 eingespritzt. Nach 5 Minuten wurde das Gußstück aus der Form entnommen und ergab ein Nylonblockcopolymer, das 40% Polyether enthält.

Vergleichsbeispiele 1' und 2'

Es wurden zwei Vergleichsbeispiele 1' und 2' nach der gleichen Verfahrensweise und unter Einsatz der gleichen Stoffe (ohne das polyfunktionelle Amin) wie oben für die entsprechenden Beispiele 1 und 2 beschrieben hergestellt. Die in den Beispielen 1 und 2 und den Vergleichsbeispielen 1' und 2' hergestellten Nylonblockcopolymer-Gußstücke wurden im wesentlichen in Übereinstimmung mit den folgenden Verfahren in Bezug auf verschiedene Eigenschaften getestet:

Zugfestigkeit:	ASTM 638	(Einheiten in pounds per square inch [psi] oder Megapascal [MPa])
Einreißfestigkeit:	ASTM D1004	(Einheiten in Pounds-force per linear inch [pli] oder Newton je Meter [N/m]).
Zugmodul:	ASTM D638	(Einheiten in pounds per square inch [psi] oder Megapascal [MPa]).
Zugdehnung:	ASTM D638	(Einheiten in %)

Die resultierenden Eigenschaften der Beispiele 1 und 2 sowie der Vergleichsbeispiele 1' und 2' sind nachstehend in Tabelle I aufgeführt. Wie aus Tabelle I zu entnehmen ist, waren die Eigenschaften des Nylonblockcopolymeren allgemein durch die Vernetzung verbessert worden. Eine Eigenschaft, die durch die Vernetzung beeinträchtigt worden war, war der Biegemodul. Für bestimmte Anwendungsfälle ist diese Senkung jedoch ohne Bedeutung.

Tabelle I

Zugfestigkeitseigenschaften

	Festigkeit (psi) MPa	Dehnung %	Rückgewinnung* %	Biegemodul (psi) MPa	Einreißfestigkeit (pli) N/m
Vergleichs- Beispiel 1'	(3 350) 23,098	320	78	(10 100) 69,639	(407) 71 273,026
Beispiel 1	(336) 23,167	370	78	(8 000) 55,160	(415) 72 673,97
Vergleichs- Beispiel 2'	(3 570) 24,615	320	—	(16 700) 115,146	(420) 73 549,56
Beispiel 2	(3 720) 25,649	330	72	(13 400) 92,393	(450) 78 803,1

* Die Rückgewinnung der Zugfestigkeit wurde nach Zugbruch ermittelt.

Beispiele 3 bis 9:

In den Beispielen 3 bis 9 wird die Verwendung von di- und trifunktionellen Aminen für das erfindungsgemäße Vernetzen von Nylonblockcopolymeren erläutert.

Eine Vormischung von funktionalisierter Acyllactammateriellösung wurde hergestellt, indem 1800 g eines funktionalisierten Acyllactam-Elastomersegmentes, das wie in Beispiel 2 beschrieben hergestellt worden war, zusammen mit 18 g Antioxydationsmittel Flectol ODP in einem Kolben eingefüllt wurden. Das Gemisch wurde unter kräftigem Rühren und unter einem Vakuum von 1 mm Hg 1 Stunde lang auf 100°C gehalten, um alle Feuchtigkeit auszutreiben. Das Gemisch wurde anschließend auf 75°C abgekühlt und zur Herstellung der Beispiele 3 bis 9 in 200-g-Portionen eingeteilt.

Eine Vormischung von 0,18 M Caprolactammagnesiumbromid in Caprolactam (Katalysatorlösung) wurde durch die Zugabe von 60 ml 3 M Ethylmagnesiumbromid in Diethyletherlösung zu 1000 g trockenem geschmolzenem Caprolactam und die anschließende gründliche Entgasung unter einem Vakuum von 1 mm Hg hergestellt. Zu der Katalysatorlösung wurden polyfunktionelle Amine in den in den jeweiligen Beispielen angegebenen Mengen und des betreffenden Typs gegeben, wie in der folgenden Tabelle II angeführt ist.

Tabelle II

Beispiel Nr.	Verwend. Amin	Gemisch Katalysatorlösung/Amin (g) Katal.-Lösung	Äquiv. Amin ³ (%)
3	HMD ¹	112,9	1,54 25 %
4	HMD ¹	137,3	2,64 33%
5	HMD ¹	109,7	2,33 37,5 %
6	HMD ¹	103,8	2,41 40 %
7	TAN ²	118,2	1,60 25 %
8	TAN ²	146,6	2,48 30 %
9	TAN ²	163,4	2,91 32 %

1 1,6-Hexandiamin

2 Triaminononan

3 Äquivalente Prozent der Aminfunktionalität (primäre und sekundäre Aminfunktionalität kombiniert) je Gesamt-Aminfunktionalität, berechnet für jede 200-g-Portion von funktionalisiertem Acyllactammaterial.

Die Lösung des funktionalisierten Materials und die das polyfunktionelle Amin enthaltende Katalysatorlösung wurden in eine zuvor auf 130°C erhitze vertikale, mit Teflon beschichtete zweiteilige Form gepumpt. Die Formteile wurden durch ein 1/8-Zoll-Teflon-Abstandsstück auseinander gehalten. Für das Pumpen der Lösungen in die Form wurde ein Kenics-Statikmischer von 1/4 Zoll x 6 Zoll mit zwei Zenith-Zahnradpumpen Nr. 5 bei 200 U/min eingesetzt.

Das Pumpverhältnis lag bei 2,57 ml funktionalisierte Materiallösung zu 1 ml Katalysatorlösung. Das Nylonblockcopolymer härtete in jedem Beispiel innerhalb von 30 oder 60 Sekunden zu einem harten Harz aus.

In der folgenden Tabelle III sind die in den Beispielen 3 bis 9 erzielten resultierenden Eigenschaften aufgeführt. Diese Eigenschaften wurden nach der oben für die Beispiele 1 und 2 erfolgten Beschreibung ermittelt.

Tabelle III

Beispiel Nr.	Zugfestigkeit MPa	Zugdehnung (psi)	Rückgewinnung der Zugfestigkeit*
3	8,480	1 230 300	92
4	8,756	1 270 383	86
5	11,859	1 720 407	90
6	10,894	1 580 449	88
7	7,515	1 090 317	88
8	8,136	1 180 472	85
9	6,550	950 364	88

* Die Rückgewinnung der Zugfestigkeit wurde nach Zugbruch bestimmt.

Beispiele 10 bis 16

In den Beispielen 10 bis 16 wird gezeigt, welchen Einfluß Amine auf die Eigenschaften eines erfindungsgemäß vernetzten Nylonblockcopolymeren haben, wobei Diamine und Triamine in unterschiedlichen Mol-% angewandt wurden.

Jedes Beispiel wurde aus einer Lösungsvormischung von funktionalisiertem Acyllactammaterial hergestellt. Für diese Vormischung wurden 1 067 g wie in Beispiel 2 oben hergestelltes funktionalisiertes Material, 158 g Caprolactam und 0,4 g Kupfer(II)-acetatmonohydrat in einen 2-Liter-Kolben eingefüllt. Das Gemisch wurde durch Abdestillieren von 25 ml Material unter Vakuum bei 140°C getrocknet. Die getrocknete Lösung wurde bei 100°C unter Vakuum bis zur Verwendung gehalten, und zu diesem Zeitpunkt wurde das Vakuum gegen Stickstoff aufgehoben.

Für jedes Beispiel wurden einzelne Posten (200 g) Katalysatorlösung zubereitet. Für jeden dieser einzelnen Katalysatorposten wurden 193 g Caprolactam sowie die in der folgenden Tabelle IV angegebene Menge des betreffenden Amins in einen 500-ml-Kolben gegeben. Die Katalysatorlösung wurde durch Abdestillieren von 25 ml Material unter Ölpumpen-Vakuum bei 140°C getrocknet. Die Temperatur wurde auf 125°C eingestellt, und 32 g eines Katalysatorkonzentrats wurden zu jedem Posten gegeben und gelöst. Das Katalysatorkonzentrat enthielt 1,05 Mol/kg Caprolactammagnesiumbromid in Caprolactam. Jede der zubereiteten Katalysatorlösungen enthielt 0,16 Mol/kg Caprolactammagnesiumbromid. Die Katalysatorlösungen wurden bis zur Verwendung bei 100°C unter Vakuum gehalten, und zu diesem Zeitpunkt wurde das Vakuum gegen Stickstoff aufgehoben. Die folgende Tabelle IV zeigt die Art und Menge des verwendeten Amins sowie die Molprozent von Aminen zu Acyllactamgruppen.

Tabelle IV

Beispiel	Verwend. Amin	Äquiv. Amin ¹ (%)	g Amin
10	kein	0	0
11	PEI-6 ²	30	1,17
12	PEI-6 ²	60	2,24
13	PEI-6 ²	90	3,41
14	PEI-6 ²	150	5,66
15	PEI-18 ³	60	2,24
16	PEI-18 ³	90	3,41

1 Funktionalität des äquivalenten Amins (kombiniert primäre und sekundäre) je Acyllactamfunktionalität von funktionalisiertem Acyllactammaterial unter Annahme eines Mischverhältnisses von 1:1 der funktionalisierten Materiallösung zu Katalysatorlösung.

2 PEI-6-Poly(ethylenimin) mit einer relativen Molekülmasse von 600. Die Amingruppen sind verteilt als 25% primäre, 50% sekundäre und 25% tertiäre.

Die oben hergestellten funktionalisierten Materiallösung und Katalysatorlösung wurden gleichzeitig durch einen 1/4-Zoll-Statikmischer von Kenics in eine zuvor auf 130°C erhitzte vertikale Form mit den Abmessungen von 8" × 8" × 1/8" mit Hilfe von zwei Zenith-Pumpen Nr. 5 mit 200 U/min gepumpt. Das resultierende Nylonblockcopolymer-Formstück enthielt 40% Polyoxypropylen.

Die obigen Formstücke der Beispiele 10 bis 16 wurden hinsichtlich der in der folgenden Tabelle V angeführten Eigenschaften mit Hilfe der oben in den Beispielen 1 und 2 genannten Prüfverfahren getestet, wobei die Biegerückgewinnung zusätzlich wie folgt geprüft wurde: Biegerückgewinnung — Formstück 180° 30 Sekunden lang um einen 1/2"-Dorn gebogen. Aufhebung der Biegespannung und Ablesung der Rückgewinnung nach 5 Minuten. Einheiten in Prozent (%).

Die Ergebnisse aus diesen Prüfungen sind in der folgenden Tabelle V zusammengestellt.

Tabelle V

Nr.	Äquiv. Amin, %	Zugfestigkeit (psi) MPa	Zugdehnung %	Zugmodul (psi) MPa	Einreißfestigkeit (pli) N/m	Biegerück- gewinnung %
10	0	(4 850) 33,440	340	(54 300) 374,399	(650) 113 826,7	79
11	30	(5 710) 39,370	400	(72 400) 499,198	(800) 140 094,4	73
12	60	(5 870) 40,474	380	(75 600) 521,262	(830) 145 347,94	73
13	90	(5 140) 35,440	320	(67 100) 462,654	(770) 134 840,86	74
14	150	(5 250) 36,199	330	(48 100) 331,649	(770) 134 840,86	73
15	60	(5 650) 38,956	350	(75 900) 523,330	(810) 141 845,58	72
16	90	(5 460) 37,646	340	(70 300) 484,718	(780) 136 592,04	73

Die Eigenschaften Zugdehnung, Zugfestigkeit, Zugmodul und Einreißfestigkeit zeigen eine Verbesserung, wenn die Prozent von äquivalentem Amin zwischen etwa 30 und etwa 60 liegen, wobei diese Eigenschaften über etwa 60% schlechter werden, aber immer noch besser sind als in Beispiel 10. Die Biegerückgewinnung schien durch die Vernetzung schlechter zu werden, aber für bestimmte Anwendungsfälle dürfte das nicht nachteilig sein. Insgesamt ist das Bild der Eigenschaften verbessert.

Beispiele 17 bis 20

In den Beispielen 17 bis 20 werden die Eigenschaften von erfindungsgemäß mit einem Polyethertriamin vernetzten Nylonblockcopolymeren erläutert, wobei die Menge von für die Herstellung von Nylonblockcopolymer verwendetem funktionalisiertem Acylactammaterial ebenso wie die Menge des verwendeten Polyetheramins reduziert worden war. Der Einfluß, den das Polyetheramin auf die Elastomereigenschaften hat, wurde durch die geringere Menge des zur Herstellung des Nylonblockcopolymeren verwendeten funktionalisierten Acylactammaterials ausgeglichen.

Das funktionalisierte Acylactammaterial wurde nach der Beschreibung im obigen Beispiel 2 hergestellt. Eine Charge von funktionalisiertem Material in Caprolactamlösung wurde jeweils für die Beispiele 17 bis 20 zubereitet. Die betreffenden Mengen von funktionalisiertem Material und Caprolactam, die für jede Lösung der Beispiele eingesetzt wurden, sind in der folgenden Tabelle VI aufgeführt.

Tabelle VI

Beispiel	Funktionalisiertes Material (g)	Caprolactam ¹ (g)
17	132	43
18	124	51
19	131	44
20	120	55

¹ Die Caprolactamcharge enthält zusätzlich 25g für die Destillation zur Trocknung der Lösung. Die Charge enthält außerdem 0,06 Ma.-% Kupfer(II)-acetathydrat (Antioxydationsmittel).

Für jedes Beispiel wurde nach der oben in den Beispielen 16 bis 20 beschriebenen Verfahrensweise eine Katalysatorlösung hergestellt. Jede Lösung wies eine resultierende Konzentration von 0,16 Mol Caprolactammagnesiumbromid je kg Caprolactamlösung auf. Polyfunktionelle Amine des betreffenden Typs, in der Menge und mit der resultierenden Äquivalenz von Aminofunktionalität (primärer und sekundärer) pro Acylactamäquivalenz wurden für jedes der in der folgenden Tabelle VII aufgeführten Beispiele zu der Katalysatorlösung gegeben.

Tabelle VII

Beisp.	Caprolactam ¹ Verw. g Amin	Äquivalenz Amin, %	g Amin	g Katalysator- konzentrat	
17	191	T-403 ²	20	1,8	32
18	185	T-403 ²	100	8,1	32
19	191	T-3000 ³	4	2,5	32
20	176	T-3000 ³	30	17,2	32

¹ Caprolactam enthält 25g zusätzlich zur Destillation

² Polyoxypropylentriamin, annähernde relative Molekülmasse 400 (Jeffamine[®] T403)

³ Polyoxypropylentriamin, annähernde relative Molekülmasse 3000 (Jeffamine[®] T-3000)

In jedem der Beispiele wurden die in der folgenden Tabelle VIII aufgeführten Eigenschaften nach den oben erläuterten Prüfverfahren getestet. Die Ergebnisse dieser Prüfungen sind für jedes der Beispiele unten angegeben, wobei die Eigenschaften von Beispiel 10 zum Vergleich wiederholt werden.

Tabelle VIII

Tabelle VIII						
Bei-	Amin Äqui., %	Zugfestigkeit (psi) MPa	Zugdehnung, %	Zugmodul (psi) MPa	Einreißfestigkeit (pli) N/m	Biegerück- gewinnung %
10	0	(4 850) 33,441	340	(54 300) 374,398	(660) 115 577,88	79
17	20	(5 370) 37,026	390	(73 900) 509,540	(780) 136 592,04	73
18	30	(5 900) 40,680	460	(65 100) 448,864	(790) 138 343,22	74
19	4	(5 960) 41,094	450	(60 300) 415,768	(820) 143 596,76	73
20	30	(4 800) 33,096	350	(56 100) 386,809	(780) 136 592,04	72

Aus den Ergebnissen der obigen Tabelle VIII kann man entnehmen, daß die Eigenschaften von vernetzten Nylonblockcopolymeren eine erhebliche Verbesserung aufweisen. Die obigen Ergebnisse zeigen außerdem die erhebliche Verbesserung, die durch polyfunktionelle Amine erzielt wird, in denen die Aminfunktionalität (primäre und sekundäre) mindestens drei beträgt.

Obwohl oben die bevorzugten Ausführungsbeispiele beschrieben wurden, können verschiedene Ergänzungen und Modifikationen vorgenommen werden, ohne daß vom Geltungsbereich der Erfindung abgewichen wird. Die Beschreibung der Erfindung dient daher zur Erläuterung und nicht zur Einschränkung.