



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

① CH 668 600 A5

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑤ Int. Cl. 4: C 08 G 81/00
B 29 C 45/00
B 29 C 47/00
C 09 J 3/16

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑳ Gesuchsnummer: 1122/86

㉓ Inhaber:
Ems-Inventa AG, Zürich

㉒ Anmeldungsdatum: 20.03.1986

㉔ Patent erteilt: 13.01.1989

㉕ Patentschrift
veröffentlicht: 13.01.1989

㉗ Erfinder:
Liedloff, Hanns-Jörg, Dr., Domat/Ems
Schultze, Hans-Joachim, Dr., Chur

⑤④ **Verfahren zur Herstellung von thermoplastisch verarbeitbaren Blockpolyurethanamiden mit durch Esterbindung verknüpften Polyurethan- und Polyamidsegmenten und deren Verwendung.**

⑤⑦ Thermoplastisch verarbeitbare Blockpolyurethanamide, deren Polyurethan- und Polyamidsegmente durch Esterbindungen miteinander verknüpft sind, werden hergestellt, indem kürzerkettige Polyamidkomponenten, die Carboxylendgruppen tragen, die mit primären Alkoholen verestert wurden mit den Polyurethankomponenten, die endständige Hydroxylgruppen aufweisen, durch Umesterung unterhalb der Zersetzungstemperatur der Polyurethane verknüpft werden.

Diese Blockpolyurethanamide sind kaum vernetzt und können deshalb sehr gut als Heisschmelzkleber verwendet oder im Extrusions- oder Spritzgussverfahren verarbeitet werden. Sie können in geeigneten Verfahren batchweise oder vorteilhafter kontinuierlich durch Kombination entsprechender Polyamid- und Polyurethankomponenten den Erfordernissen angepasst werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung thermoplastisch verarbeitbarer Blockpolyurethanamide, deren Polyurethan- und Polyamidsegmente durch Esterbindungen miteinander verknüpft sind, dadurch gekennzeichnet, dass sie durch Umsetzung

– eines mit Carbonsäureestergruppen terminierten, nicht höher als bei 210 °C schmelzenden linear aufgebauten Polyamids (I)

– mit einem an den Kettenenden hydroxylgruppentragenden Polyurethan (II)

unter reduziertem Druck bei Reaktionstemperaturen von 160–240 °C in Gegenwart einer die Umesterung beschleunigenden Substanz im Molverhältnis der Carbonsäureester- zu den Hydroxylendgruppen von etwa 1:1 in der Schmelze hergestellt werden, wobei das Polyamid (I) aus polyamidbildenden Komponenten und einer zur Erzeugung der zweiten endständigen Carbonsäureestergruppe von (I) benötigten Menge einer Dicarbonsäure sowie einer zur Veresterung der intermediär entstandenen Carboxylgruppen ausreichenden Menge eines monofunktionellen, primären aliphatischen Alkohols in Gegenwart von Veresterungs-Katalysatoren erhältlich ist, und wobei das Polyurethan (II) durch Polyaddition aliphatischer und/oder cycloaliphatischer und/oder aromatisch/aliphatischer Dirole zu den Diisocyanaten von $\frac{n+1}{n}$ erhältlich ist und für n folgende Beziehung gilt:

$$1 \leq n \leq 15.$$

2. Verwendung der nach dem Verfahren gemäss Anspruch 1 hergestellten Blockpolyurethanamide zur Herstellung spritzgegossener oder extrudierter Formkörper.

3. Verwendung der nach dem Verfahren gemäss Anspruch 1 hergestellten Blockpolyurethanamide als Heiss-schmelzkleber.

BESCHREIBUNG

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung thermoplastisch verarbeitbarer Blockpolyurethanamide mit durch Esterbindungen verknüpften Polyurethan- und Polyamidsegmenten sowie die Verwendung der nach diesem Verfahren hergestellten Blockpolyurethanamide zur Herstellung spritzgegossener oder extrudierter Formkörper oder als Heiss-schmelzkleber.

Seit ihrer Entdeckung haben sich die Polyamide zu einer Werkstoffklasse mit ständig wachsender Bedeutung entwickelt. Polyamide kommen heute in vielfältig modifizierter Form, insbesondere auch als Mischungen mit vielen anderen Polymeren für die unterschiedlichsten Anwendungen zum Einsatz.

Dementsprechend wurde auch versucht, die vorteilhaften Eigenschaften der Polyamide mit denen der Polyurethane durch einfaches mechanisches Vermischen der betreffenden Polymeren im geschmolzenen Zustand zu vereinigen. Derartig reine physikalische Mischungen weisen aber wegen der begrenzten Verträglichkeit der Polyamide mit Polyurethanen erfahrungsgemäss meist schlechtere Eigenschaften als die Einzelkomponenten auf. Ein grundsätzlich anderer Weg, die Eigenschaften von Polyamiden und Polyurethanen in einem Produkt zu kombinieren, ist der Aufbau entsprechender Blockpolymerer, in denen alternierend Polyurethan- und Polyamidsegmente durch chemische Bindungen miteinander verknüpft sind. In der DE-AS 1.224.031 von BASF werden Beispiele genannt, in denen Polyätherpolyolreste über Urethan- und Amid- oder Harnstoff-Gruppierungen mit niedermolekularen Polyamiden, die Carboxyl- oder Aminoend-

gruppen tragen, verbunden sein können. Dazu werden die Polyätherpolyole zunächst mit einem molaren Überschuss (bis zu etwa 2 Mol) an Diisocyanaten und die isocyanat-modifizierten Polyätherpolyole mit den Carboxyl- bzw. Amino-

5 gruppen der Polyamide umgesetzt.
Diese Produkte werden in geringeren Anteilen als anti-statische Zusätze mit Thermoplasten, speziell Polyamiden, verarbeitet. Sie eignen sich selbst nicht zur thermoplastischen
10 Verarbeitung z.B. zu spritzgegossenen und extrudierten Formkörpern. Erfahrungsgemäss treten bei der Reaktion von Diisocyanaten mit Polyamiden, die Amino-, Hydroxyl- oder Carboxylendgruppen tragen, Nebenreaktionen auf, die sehr schnell zur teilweisen Vernetzung der resultierenden Polymeren des in der DE-AS 1.224.031 beschriebenen Typs
15 führen, besonders dann, wenn diese Polymeren bei hohen Temperaturen in der Schmelze hergestellt werden. Die dabei auftretenden Vernetzungsreaktionen – z.B. durch schwierig kontrollierbare Reaktion von Isocyanat- mit Amidgruppen –
20 können soweit gehen, dass die betreffenden Polymeren die gebräuchlichsten Spritzgiessmaschinen, Extruder, Blas- und Flachfolienanlagen verstopfen, weil sie nicht mehr aufgeschmolzen und gefördert werden können. Sie sind somit für die jeweiligen Thermoplast-Verarbeitungsverfahren völlig
25 ungeeignet. Wegen ihrer schlechten Schmelzbarkeit und ihrer dadurch verursachten schlechten Fließfähigkeit können die gemäss DE-AS 1.224.031 mit Diisocyanaten modifizierten Polyamide auch nicht als Heiss-schmelzkleber verwendet werden.

30 In ähnlicher Weise lassen sich auch bei anderen Verknüpfungsreaktionen der Polyamide mit isocyanat-terminierten Polyurethanen die sofort einsetzenden Vernetzungsreaktionen nicht vermeiden, da sie zu ähnlich unbrauchbaren Produkten führen. Das Ziel der vorliegenden Erfindung ist also
35 ein Verfahren zur Herstellung solcher thermoplastisch verarbeitbarer Blockpolymerer mit Amid- und Urethansegmenten, welche den Nachteil vergleichbarer Produkte des Standes der Technik nicht mehr aufweisen.

Dieses Ziel wurde mit einem Verfahren zur Herstellung
40 thermoplastisch verarbeitbarer Blockpolyurethanamide erreicht, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Blockpolyurethanamide durch Umsetzung

– eines mit Carbonsäureestergruppen terminierten, nicht höher als bei 210 °C schmelzenden linear aufgebauten Polyamids (I)

– mit einem an den Kettenenden Hydroxylgruppen tragenden Polyurethan (II)

unter reduziertem Druck bei Reaktionstemperaturen von 160–240 °C in Gegenwart einer die Umesterung beschleunigenden Substanz im Molverhältnis der Carbonsäureester – zu den Hydroxylendgruppen von etwa 1:1 in der Schmelze hergestellt werden.

Der Bestandteil (I) wird nach bekannten Verfahren aus polyamidbildenden Komponenten und einer zur Erzeugung
55 der zweiten endständigen Carbonsäureestergruppen von (I) benötigten Menge einer Dicarbonsäure sowie einer zur Veresterung der intermediär entstandenen Carboxylendgruppen ausreichenden Menge eines monofunktionellen primären aliphatischen Alkohols in Gegenwart von Veresterungskatalysatoren erhalten. Das Zahlenmittelmolekulargewicht von (I) kann zwischen 500 und 12 000 g/mol variieren, vorzugsweise beträgt es 900–5000 g/mol.

Als polyamidbildende Komponenten bei der Herstellung von (I) können Lactame oder ω -Aminocarbonsäuren mit
65 6–12 Kohlenstoffatomen verwendet werden, wie Caprolactam, Laurinlactam, Dodecanlactam, Aminocaprinsäure, 11-Aminoundecansäure oder 12-Aminododecansäure (12-Aminolaurinsäure). Ferner können als polyamidbildende Kom-

ponenten äquimolare Mengen einer Dicarbonsäure mit 6–13 Kohlenstoffatomen und eines Diamins mit 6–18 Kohlenstoffatomen verwendet werden. Die polyamidbildenden Komponenten können jeweils allein oder zusammen mit anderen verwendet werden.

Zur Erzeugung der zweiten endständigen Carbonsäureestergruppe der Komponente (I) werden Dicarbonsäuren mit 6–36 Kohlenstoffatomen verwendet, z.B. Adipinsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Dodecandisäure, Brassylsäure oder dimensierte Fettsäuren. Durch das Molverhältnis dieser Dicarbonsäuren zu den polyamidbildenden Komponenten wird zugleich das Zahlenmittelmolekulargewicht des Bestandteils (I) festgelegt.

Bei der Herstellung von (I) werden zur Veresterung intermediär entstandener Carboxylendgruppen ausreichende Mengen eines monofunktionellen, primären Alkohols, vorzugsweise mit 4–8 Kohlenstoffatomen, z.B. n-Butanol, n-Hexanol, n-Octanol oder 2-Ethylhexan-1-ol, verwendet. Als Veresterungs-Katalysatoren werden dabei vorzugsweise Sn (II)-, Sn (IV)- oder Zr-Verbindungen verwendet, z.B. Sn (II)-oxid, Sn (II)-Salze von Monocarbonsäuren, Dibutylzinnoxid, n-Butylzinn säure oder (Zr (OR)₄). Die Veresterung wird üblicherweise unter reduziertem Druck bei Temperaturen zwischen 160 und 240 °C durchgeführt.

Die mit Carbonsäureestergruppen terminierten Polyamide (I) werden normalerweise in zwei Schritten hergestellt. Zuerst wird die polyamidbildende Komponente mit der Dicarbonsäure nach bekannten Verfahren zu einem Polyamid mit Carboxylendgruppen umgesetzt. Die anschließende Veresterung dieses carboxylendgruppengeregelten Polyamids mit einem monofunktionellen primären Alkohol unter Einwirkung eines Veresterungskatalysators führt dann zu (I). Der monofunktionelle primäre Alkohol wird dabei im Überschuss eingesetzt, um sicherzugehen, dass die Veresterung vollständig abläuft. Der Alkoholüberschuss wird zurückgewonnen.

An den Kettenenden Hydroxylgruppen tragende Polyurethane (II) sind bekannt. Ihre Herstellung erfolgt nach bekannten Verfahren aus einem oder mehreren Diisocyanaten und einem einmolaren Überschuss eines oder mehrerer Diolen. Die Polyaddition von Diolen an Diisocyanate kann in Substanz oder in einem inerten Lösungsmittel durchgeführt werden. Es können Diisocyanate verwendet werden, deren Isocyanatgruppen entweder an ein aromatisches oder ein aliphatisches oder cycloaliphatisches Kohlenstoffatom gebunden sind. Bevorzugt aber werden solche Diisocyanate verwendet, deren Isocyanatgruppen an ein aliphatisches oder/und cycloaliphatisches Kohlenstoffatom gebunden sind, z.B. Hexamethylen-1,6-diisocyanat, 2,2,4-Trimethylhexamethylen-diisocyanat, 2,2,4-Trimethylhexamethylen-diisocyanat, Decamethylen-1,10-diisocyanat, Dodecamethylen-1,12-diisocyanat, 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexylisocyanat, cis- oder trans-Cyclohexan-1,4-diisocyanat oder Bis-(4-cyanocyclohexyl)-methan.

Von den bei der Herstellung von (II) einzusetzenden aliphatischen und/oder cycloaliphatischen und/oder aromatisch/aliphatischen Diolen werden diejenigen bevorzugt verwendet, die primäre Hydroxylgruppen tragen, z.B. Butan-1,4-diol, Hexan-1,6-diol, 2,2,4-Trimethylhexan-1,6-diol, 2,4,4-Trimethylhexan-1,6-diol, 2,2-Dimethylpropan-1,3-diol, Decan-1,10-diol, Dodecan-1,12-diol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, α , ω -Dihydroxypolytetramethylenoxid, α , ω -Dihydroxypolyethylenoxid mit einem Zahlenmittelmolekulargewicht von 500–4000 g/mol, cis/trans-1,4-(Hydroxymethyl)-cyclohexan, 1,4-Bis-(Hydroxymethyl)-benzol 1,4-Bis-(2-Hydroxyethoxy)-benzol oder 2,2-Bis-[4-(2-Hydroxyethoxy)-phenyl]-propan.

Die erfindungsgemässen Blockpolyurethanamide werden in der Weise hergestellt, dass die Komponenten (I) und (II) in dem durch Anspruch 1 definierten Molverhältnis zunächst oberhalb ihrer Schmelztemperatur homogen miteinander vermischt werden und dann in Gegenwart einer die Umesterung beschleunigenden Substanz bei Temperaturen zwischen 160 und 240 °C unter reduziertem Druck polykondensiert werden. Durch den bei der Herstellung von Komponente (I) eingesetzten Veresterungskatalysator wird die Umesterung bereits beschleunigt. Vor der Polykondensation kann der Mischung von (I) und (II) aber noch weiterer Katalysator zugesetzt werden.

Die Herstellung der erfindungsgemässen Blockpolyurethanamide kann chargenweise in Autoklaven erfolgen, die im wesentlichen mit einem Rührer einer Vakuumpumpe und einer Austrageinheit ausgerüstet sind. Die Blockpolymeren können mit besonderem Vorteil auch in kontinuierlich arbeitenden Reaktoren hergestellt werden, in denen die Verweilzeit der Polymeren einheitlich und vor allem kürzer als beim chargenweisen Herstellungsverfahren ist. Störende bzw. unerwünschte Nebenreaktionen während der Polykondensation der Blockpolyurethanamide lassen sich deshalb beim kontinuierlichen Verfahren leichter zurückdrängen als beim Chargenverfahren.

Zur kontinuierlichen Polykondensation der Blockpolyurethanamide sind solche Reaktoren geeignet, deren Funktionsweise weitgehend der von sogenannten Dünnschichtverdampfern entspricht. Derartige Reaktoren sind z.B. in der CH-PS 492 477 oder US-PS 4 208 493 beschrieben. Die erfindungsgemässen Blockpolyurethanamide werden zur Herstellung spritzgegossener oder extrudierter Teile oder als Heisschmelzkleber verwendet. Ihre thermoplastische Verarbeitbarkeit ermöglicht darüber hinaus noch andere Verarbeitungsverfahren, z.B. das Überziehen von Metalloberflächen mit einer dünnen Polymerschicht mit Hilfe eines Sinterverfahrens.

Die Struktur und Eigenschaften der erfindungsgemässen Blockpolyurethanamide können durch geeignete Wahl der Komponenten (I) und (II) den Erfordernissen der o.g. Verwendungszwecke jeweils angepasst werden.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Die angegebenen Lösungsviskositäten wurden an 0,5 Gew.-%igen Lösungen der Blockpolyurethanamide im m-Kresol bei 25 °C nach DIN 53 727 gemessen. Die Messung der Schmelz- und Erstarrungspunkte erfolgte auf einem DSC-Gerät Typ 990 der Fa. Du Pont. Es werden jeweils die Maxima der Schmelzpeaks als Schmelzpunkt angegeben. Bei den angegebenen Erstarrungstemperaturen wird analog verfahren.

Beispiel 1

Herstellung eines mit Carbonsäureestergruppen terminierten Polyamids (I)

4370,7 g (2 mol) ω -Aminolaurinsäure, 61,4 g (0,266 mol) Decan-1,10-dicarbonsäure und 1 g Irganox 1330^R (Antioxidant der Fa. Ciba-Geigy AG) werden in einen 1-ltr.-4-Halskolben mit Rührer, Innenthermometer, Destillationsbrücke mit Vorlage sowie N₂-Zuleitung gegeben. Die Komponenten werden unter Stickstoff bei 190 °C innerhalb von einer Stunde aufgeschmolzen, wobei die Polykondensation unter Freisetzung von 18 ml Wasser einsetzt. Es wird unter Rühren und Stickstoffzuleitung weitere 2 Stunden auf 240 °C erhitzt und anschliessend noch eine Stunde bei dieser Temperatur im Vakuum von 13,5 mbar angelegt. Dabei destillieren weitere 12 ml Reaktionswasser ab. Zu 456 g der Schmelze des so hergestellten Carboxylgruppen-geregelten Polyamid 12, dessen Zahlenmittelmolekulargewicht 1710 g/mol beträgt, werden nach Zugabe von 1 g Zinn (II)-dibenzoat (Veresterungs-

Katalysator) 188 g (230 ml; 3,5-facher Überschuss) n-Hexan-1-ol (n-Hexanol) im Verlauf von 3 Stunden bei 230 °C Schmelztemperatur unter N₂ zugetropft. Das im Zuge der Veresterung entstandene Wasser destilliert dabei zusammen mit überschüssigem n-Hexanol ab. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die Schmelze noch 10 Minuten bei 230 °C unter einem Vakuum von 1,35 mbar gerührt. Dann giesst man die Schmelze in eine flache, mit Teflonfolie ausgekleidete Aluminiumwanne und lässt sie dort abkühlen und kristallisieren.

Dieses mit Carbonsäure-n-hexylestergruppen terminierte Polyamid 12 (Ia) (im folgenden PA 12-dicarbonsäure-di-n-hexylester genannt), hat ein Zahlenmittelmolekulargewicht von 1878 g/mol.

Sein DSC-Schmelzpunkt beträgt 162 °C, sein Erstarrungspunkt liegt bei 146 °C.

Das Produkt hat eine relative Viskosität von 1,101.

Bei der Titration seiner Carboxylendgruppen wird ein Wert von 7 µmol COOH/g gefunden, was einem Umsatz der Veresterung von 99,35% entspricht.

Beispiel 2

Herstellung verschiedener Polyurethandiole (II)

78 g (0,66 mol) Hexan-1,6-diol werden zusammen mit 0,04 ml Benzoylchlorid in einem 500 ml-4-Halskolben mit Tropftrichter, Rührer, Innenthermometer und Rückflusskühler mit CaCl₂-Rohr aufgeschmolzen und auf 100 °C aufgeheizt. Dieser Mischung werden unter Rühren bei 100 °C während 45 Minuten 92,5 g (0,44 mol) Trimethylhexamethylendiisocyanat (ein Isomerengemisch aus 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexamethylendiisocyanat; Hersteller: Chemische Werke Hüls AG, Marl) zugetropft. Danach wird noch 4 Stunden bei 120 °C gerührt. Das resultierende Polyurethandiol (IIa) wird bis zu seiner Weiterverarbeitung in einem verschlossenen Gefäß aufbewahrt. Freie Isocyanatgruppen können im Produkt (IIa) mit den üblichen Methoden nicht mehr nachgewiesen werden. Sein Zahlenmittelmolekulargewicht beträgt 775 g/mol.

Beispiel 3

Unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie für das Polyurethandiol (IIa) wird ein Diolgemisch aus 87,3 g (0,605 mol) 1,4-(Hydroxymethyl) cyclohexan (cis- und trans-Isomeres) und 55 g (0,055 mol) α, ω-Dihydroxypolytetramethylenoxid (Tetrathane 1000^R der Fa. Du Pont; Zahlenmittelmole-

kulargewicht 1000 g/mol) mit 92,5 g (0,44 mol) Trimethylhexamethylendiisocyanat (s. Arbeitsvorschrift zu IIa) zum korrespondierenden Polyurethandiol (IIb) umgesetzt.

Die Komponente (IIb) enthielt ebenfalls keine Isocyanatgruppen mehr. Das Zahlenmittelmolekulargewicht von (IIb) beträgt 1067 g/mol.

Beispiel 4

131,5 g (0,07 mol) der Komponente (Ia) und 54,25 g (0,07 mol) des Polyurethandiols (IIa) sowie 0,4 g Zinn(II)-dioctanoat (Metatin Kat. S26^R der Fa. ACIMA AG, Buchs) als Umesterungskatalysator werden in einen 500 ml-4-Halskolben mit Rührer, Innenthermometer, Stickstoffzuleitung, Destillationsbrücke mit Vorlage und Vakuumanschluss gegeben. Innerhalb von 30 Minuten werden die Komponenten durch Erhitzen auf 180 °C aufgeschmolzen und anschließendes Rühren miteinander vermischt. Sobald eine klare Schmelze entstanden ist, wird ein Vakuum von 1,0 mbar an die Apparatur gelegt. Die Schmelztemperatur wird dann im Verlauf von 20 Min auf 210 °C und während weiterer 15 Min auf 220 °C eingestellt. Die Viskosität der Schmelze nimmt dabei sichtbar zu. Die Polykondensation wird 5 Min nach Erreichen von 220 °C beendet. Die klare Schmelze des entstandenen Blockpolyurethanamids wird in kaltes Wasser gegossen und zum Erstarren gebracht. Das Polymere hat einen DSC-Schmelzpunkt von 158 °C und eine relative Viskosität von 1,467.

Während der Herstellung dieses Blockpolyurethanamids destillierten 9,85 g n-Hexan-1-ol (n-Hexanol) und 0,4 g Hexan-1,6-diol ab, wie die gaschromatografische Analyse des Destillats ergab. Die angegebene Menge des abdestillierten n-Hexanols entspricht 68,5%igem Umsatz der Umesterung.

Beispiel 5

In der gleichen Weise wie im Beispiel 4 werden 131,5 g (0,07 mol) der Komponente (Ia) und 74,7 g (0,07 mol) des Polyurethandiols (IIb) in Gegenwart von 0,4 g Zinn(II)-dioctanoat polykondensiert. Dabei wird ein Blockpolyurethanamid erhalten, das bei 157 °C schmilzt und eine relative Viskosität von 1,477 aufweist. Dieses Polymere ist flexibler als das aus Beispiel 1.

Aus der während der Herstellung des Blockpolyurethanamids abdestillierten n-Hexanolmenge (10,35 g) ergibt sich für die Umesterung ein Umsatz von 72%. Neben dem n-Hexanol wurden im Destillat noch 0,4 g Hexan-1,6-diol nachgewiesen.