

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 920401 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 920401

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C08G 81/00

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 29.01.1992

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 29.01.1992

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 31.07.1992

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 13.06.2019

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

30.01.1991 FR 9101032

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Elf Atochem S.A., 4 & 8 Cours Michelet, La Défense 10, 92800 Puteaux, RANSKA, (FR)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Maj, Philippe, France, RANSKA, (FR)

2 • Cuzin, Daniel, France, RANSKA, (FR)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Amidisegmenttejä sisältäviä polyeettereitä ja niiden synteesiprosessi

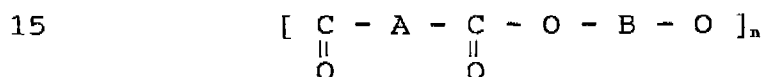
Polyetrar innehållande amidsegmenter och deras syntesprocess

Polyeetteriamidisegmenttikopolymeerit - Polyeteramidsegmentsam-polymerer

5 Tämän keksinnön kohteena ovat segmenttikopolymeerit, jotka sisältävät polyeetterisegmenttejä samoin kuin oligoamidisegmenttejä ja joita voidaan kutsua myös polyeetteriamidisegmenttikopolymeereiksi.

10 Kirjallisuudessa on useita niitä koskevia viitteitä.

Patenteissa FR-2273021 ja FR-2401947 (patentin hakijan nimissä) kuvataan polyeetteriamideja



jossa A on polyamidisegmentti, B alifaattisen polyeetterin segmentti.

20

Ne saadaan saattamalla reaktioon sulana dikarboksyylipolyamidia, jonka lukumääräinen moolimassa M_n on 300 - 15000 ja polyeetteridiolia, jonka M_n -arvo on 200-6000, suurtyhjiössä lämpötilan ollessa 100-400 °C, katalysaattorina läsnä yhtä tai

25 useampaa metallitetra-alkoksidia $M(OR)_4$, jossa M on titaani, hafnium tai zirkonium ja R on hydrokarbonoitu 1-24 hiiliatomia sisältävä radikaali.

Näillä polyeetteriamidisegmenttikopolymeereillä on hyvät mekaaniset ja kemialliset ominaisuudet.

Patenttihakemuksessa FR-2384810 kuvataan polyeetteriesteriamideja, jotka on saatu polymeroimalla autogeenisessä paineessa
5 lämpötilan ollessa 230-300 °C seosta, joka sisältää:

- yhtä tai useampaa polyamidimonomeeriä,

- alfa,omega-dihydroksi(polytetrahydrofuraania) tai polytetrametyleeniglykolia (PTMG), jonka Mn-arvo on 160-3000,

- sekä vähintään yhtä dihappoa veden läsnäollessa, vesi poistetaan reaktioseoksesta, paine alennetaan normaaliksi tai alennettuun paineeseen lämpötilan ollessa 250-280 °C.

Myös näin saatavat tuotteet ovat segmenttikopolymeerejä, ja niillä on hyvä iskunkestävyys kylmässä.

10

Näiden patenttien mukaisesti valmistettujen polymeerien sulamislämpötila, keston ollessa sama, on kuitenkin heikompi kuin keksinnön mukaisilla.

15 Patentti US-4307227 kuvaa sulateliimojen tyyppisiä tartunta-aineita, joissa on 50-80 % toistoyksikköjä, jotka on saatu käyttämällä kaprolaktaamia ja primaaristen aminidikarboksylihappojen ja polyoksiaalkyleeniglykolin seosta.

20 Tätä menetelmää käytettäessä (toteutuksessa aineosat saatetaan ilman katalyysaattoria reaktioon 220-250 °C:ssa) ei saada syntoitua tuotteita, joiden polyeetterisegmenttien Mn-arvo olisi yli 1000.

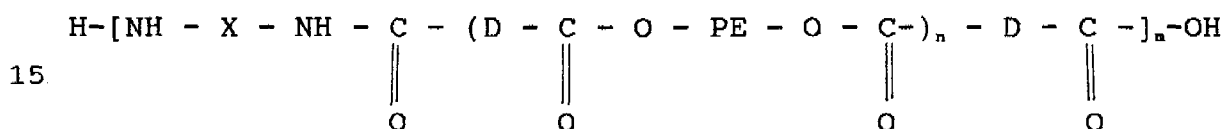
25 Patenttihakemukset J63-035622 ja J63-277239 koskevat polyeetteriamidisegmenttikopolymeerejä, jotka on saatu saattamalla reaktioon yhden tai useamman polyoksiaalkyleenidioksisegmentin sisältävä PA-6,6-oligoamidi ja polyoksiaalkyleeniglykoli tai pienimassainen dioli suurtyhjiössä lämpötilan ollessa yli 250 °C,
30 läsnä esteröintikatalyysaattoria, joka on metallitetra-alkokoksidi.

Käytettäessä polyoksiaalkyleeniglykolia tai pienimassaista diolia tuloksena on tuotteita, joiden sulamispisteet ovat selvästi
35 pienemmät kuin tämän keksinnön mukaan tuotetuilla tuotteilla.

Patenttihakemus J63-182343 koskee polyeetteriamidisegmenttikopolymeerejä, jotka on saatu saattamalla reaktioon sulana PA-6,6-segmenttejä, joissa on diamiinipäät, sekä polyeetterisegmenttejä, joissa on dikarboksyyliketjunpäät. Tämän mainitun

5 patenttihakemuksen mukaan valmistettujen polymeerien sulamislämpötila on hyvin korkea, yli 230 °C. Tällöin tarvitaan korkeita transformoitumislämpötiloja, jolloin vaarana on tuotteen huonontuminen transformoinnin aikana.

10 Keksinön mukaiset polyeetteriamidisegmenttikopolymeerit ovat termoplastisia elastomeerejä, joiden eri segmenttien todennäköisimmät ketjut voidaan esittää:



jossa

. D on dihapo-oligoamidijäämä, jonka Mn-arvo on 300-3000,

20 edullisesti 500-2000 ja/tai dihapoketjunrajoittajan jäämä

. PE on polyeetteridiolijäämä, jonka Mn-arvo on 200-5000, edullisesti 200-3000,

25 . X on hydrokarbonoitu, (syklo)alifaattinen tai aromaattinen ketju, lineaarinen tai haarautunut ketju, ja sisältää 4-20 hiiliatomia, edullisesti 6-15 hiiliatomia,

. n on luku 1-4, edullisesti lähellä arvoa 1,

30

. m on keskimäärin luku 2-50, edullisesti 5-20,

ja keksinnön mukaiset polyeetteriamidisegmenttikopolymeerit voivat muodostua luonteeltaan erilaisista D- ja PE-segmenteistä.

35 tä. Esimerkiksi voidaan mainita polyeetteriamidisegmenttikopo-

lymeerit, joiden oligoamidisegmentit muodostuvat toisaalta PA-6- ja toisaalta PA-12-segmenteistä.

Käytettävät dihappon-oligoamidit on voitu saada polymeroimalla
5 laktaameja ja/tai aminohappoja, ja mahdollisesti enimmillään 50 paino% yhtä tai useampaa dihappon ja yhtä tai useampaa diamiinia ja/tai niiden suoloja jonkin dihapponketjunrajoittajan läsnäollessa.

10 Suositeltavimpia oligoamideja ovat kaprolaktaamista ja/tai dekalaktaamista johdetut.

Dihapponketjunrajoittajista voidaan erityisesti mainita adipiinihappo ja tereftaalihappo sekä varsinkin dodekaanidihappo.

15

Polyeetteridieleista voidaan mainita polyeteeniglykoli (PEG), polypropeeniglykoli (PPG), polyteterametyleeniglykoli (PTMG) sekä seokset, jotka sisältävät vähintään kahta edellistä polyeetteridieleä, joista patentin hakija suosittaa PEG:iä ja

20 PTMG:tä.

Kopolyeetteridieleista voidaan mainita sellaiset tilastolliset ja/tai segmenttikopolymeerit, joissa on etyleeniglykoli- ja/tai propyleeniglykoli- ja/tai butyleeniglykolisegmenttejä.

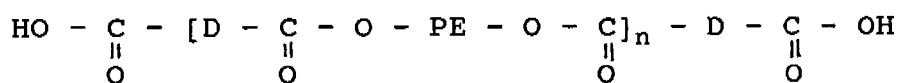
25

Keksinnön mukaisten polyeetteriamidisegmenttikopolymeerien ominaisviskositeetti (viscosité inhérente) on yleisesti ottaen 0,6 - 2,5 dl/g, edullisesti 0,8 - 2, vielä edullisemmin 1-1,8. Se mitataan 20 °C:ssa metakresolissa polymeerin lähtöpitoisuuden
30 ollessa 0,5 g kohti 100 g:aa metakresolia.

Niiden keskimääräinen lukumääräinen molimassa on 10000 - 50000, edullisesti 15000 - 30000.

35 Keksinnön mukaiset polyeetteriamidisegmenttikopolymeerit voidaan valmistaa kahdessa vaiheessa.

Valmistetaan monisegmenttisiä dihapputuotteita:



5

polykondensoimalla dihappon-oligoamideja ja polyeetteridioleja tai lähtemällä oligoamidimonomeereistä, dihapponketjunrajoitinta ja polyeetteridioleja. Nämä monisegmenttiset tuotteet voidaan valmistaa mitä tahansa tunnettua polykondensointimenetelmää

- 10 (kondensaatiopolymerointi) käyttäen, esimerkiksi liuospolykondensointia, rajapintapolykondensointia tai edullisesti polykondensointia sulana. Kohti n moolia polyeetterididiolia käytetään yleisesti ottaen (n + 1) moolia dihappon-oligoamideja tai dihapponketjunrajoittajaa n:n ollessa sama kuin edellä määriteltiin.

15

Polykondensointi sulana toteutetaan yleensä lämpötilan ollessa 230-280 °C, paine ilmakehän paine tai aluksi vesihöyryn paine ja sitten paineenalennusvaiheen jälkeen ilmakehän paine.

- 20 Keksinnön mukaiset polyeetteriamidisegmenttikopolymeerit valmistetaan saattamalla sulana reaktioon kuvattuja monisegmenttisiä tuotteita ja diamiineja:



25

Suosittelavista diamiineista voidaan mainita m-ksyleenidiamiini, bis(4-aminosykloheksyyli)metaani, heksametyleenidiamiini ja erityisesti dodekametyleenidiamiini. On edullista käyttää 0,8 - 1,3 moolia diamiinia, vielä edullisempi määrä on 0,9 - 30 1,15 moolia diamiinia kohti moolia dihappon-oligoamidia.

Näissä kahdessa mainitussa vaiheessa voidaan käyttää esteröintikatalysaattoreita ja vastaavasti amidointikatalysaattoreita, jotka voidaan lisätä heti valmistuksen alussa ja/tai sen aika-
35 na.

Esimerkkinä esteröintikatalysaattoreista voidaan mainita sinkkiasetaatti, ja esimerkkinä amidointikatalysaattoreista fosforihappo H_3PO_2 .

- 5 Nämä vaiheet on myös mahdollista toteuttaa alennetussa paineessa.

Keksinnön mukaisia polyeetteriamidisegmenttikopolymeerejä voidaan käyttää sellaisenaan, ja ne soveltuvat valettujen esineiden, suulakepuristeiden, kalvojen, peitekalvojen tai monikerroskalvojen tapaisten yhdistelmäateriaalien valmistamiseen. Niitä voidaan myös sekoittaa muihin polymeereihin, erityisesti polyamideihin.

- 15 Joillain keksinnön mukaisilla polyeetteriamidisegmenttikopolymeereillä on erityisominaisuuksia.

Esimerkkinä voidaan mainita polyeetteriamidisegmenttikopolymeereit, joiden polyeetterisegmentit muodostuvat pääasiallisesti PEG:istä. Niillä antistaattisuus ja kaasunläpäisevyys ovat erinomaiset, käytettynä yksin tai seoksena muiden polymeerien kuten ABS-hartsin, polykarbonaatin, polyfenyylietterin tai polyamidin kanssa.

- 25 Antistaattisista polyeetteriamidisegmenttikopolymeereistä edullisimpia ovat sellaiset joissa jon PA-6:sta johdettuja oligoamidisegmenttejä. Kaasunläpäisevistä polyeetteriamidisegmenttikopolymeereistä edullisimpia ovat sellaiset, joiden oligoamidisegmentit on johdettu PA-12:sta.

30

Seuraavat esimerkit kuvaavat keksintöä rajoittamatta sitä.

- Koko tekstissä Mn-arvo tarkoittaa moolimassan lukukeskiarvoa t. lukumääräistä moolimassaa. Shore-kovuus D (5 s) on mitattu käyttäen ISO-standardia R 868.

Kolmisegmenttisten tuotteiden syntetointi

Esimerkki 1

Ruostumattomasta teräksestä valmistettuun 4 l:n autoklaaviin, jossa on ankkurisekoitin, pannaan 350 g PTMG-diolia, Mn 2000, 5 sekä 360 g PA-12-dihappo-oligoamidia, Mn 1028, adipiinihappo-rajoitin, sulamislämpötila 148 °C.

Neljän 5 baarin typpipuhdistuksen jälkeen reaktorin sisältö pannaan heikon typpivirtauksen alle, ilmakehän paine, kuumennus 10 260 °C:een 100 minuutissa. Näissä olosuhteissa reaktio kestää 120 min, ja saadaan tuotetta, joka sisältää 0,49 meq/g (mil-liekvivalenttia/kilogramma) jäämähappofunktioita. Se vastaa tuotetta, jonka Mn-arvo on 4080 ja sulamislämpötila 153 °C.

15 Esimerkki 2

Samanlaisissa olosuhteissa kuin esimerkissä 1 saatetaan reakti-oon 260 °C:ssa typpivirran alla 604 g PTMG-diolia, Mn 2000, ja 613 g PA-12-dihappo-oligoamidia, Mn 1015, ketjunrajoittajana dodekaanidihappo, sulamislämpötila 147 °C. Kun on kuumennettu 20 260 °C:een 100 minuutissa, saadaan 65 reaktiominuutin jälkeen tässä lämpötilassa kolmisegmenttistä tuotetta, joka sisältää 0,49 meq/g jäämähappofunktioita. Se vastaa tuotetta, jonka Mn on 4080 ja sulamislämpötila 155 °C.

25 Esimerkki 3

Samanlaisissa olosuhteissa kuin esimerkissä 1 saatetaan reakti-oon 350 g PTMG-diolia, Mn 2000, ja 327 g PA-12-dihappo-oligo-20 amidia, Mn 933, ketjunrajoittajana tereftaalihappo, sulamisläm-pötila 155 °C. Kun on kuumennettu 260 °C:een 50 minuutin ajan, 30 saadaan 150 reaktiominuutin jälkeen tässä lämpötilassa typpi-virran alla tuotetta, joka sisältää 0,54 meq/g jäämähappofunk-tioita. Se vastaa tuotetta, jonka Mn on 3700 ja sulamislämpö-tila 147 °C.

Esimerkki 4

Samanlaisissa olosuhteissa kuin esimerkissä 1 saatetaan reaktioon 200 g PTMG-diolia, Mn 2000, ja 400 g PA-12-dihappo-oligoamidia, Mn 2000, sulamislämpötila 160 °C.

5

Kun on kuumennettu 260 °C:ssa 45 minuutin ajan, saadaan 300 reaktiominuutin jälkeen tässä lämpötilassa kolmisesegmenttistä tuotetta, joka sisältää 0,335 meq/g jäämähappofunktioita. Se vastaa tuotetta, jonka Mn on 5970 (haluttu Mn 6000) ja sulamis-

10 lämpötila 169 °C.

Keksinnön mukaisten polyeetteriamidisegmenttikopolymerien valmistaminen

Esimerkki 5

15 Lasireaktoriin, jonka hyötytilavuus on 100 cm³ ja jossa on lasiankkurisekoitin, putki typen syöttämiseen ja jäähdytyslaite, pannaan 30 g esimerkin 1 mukaisesti saatua kolmisesegmenttistä dihappoa ja 1,53 g dodekametyleenidiamiinia. Se vastaa 1,04 moolia diamiinia per moolia kolmisesegmenttistä dihappoa.

20

Kun reaktori on puhdistettu typellä, se upotetaan öljykylpyyn, 220 °C. Kun reaktioon osallistuvien aineiden seos on sulanut, käynnistetään sekoitin ja nostetaan lämpötila 260 °C:een 40 minuutin aikana. Reaktiota jatketaan 3 tuntia tässä lämpötilassa, sitten reaktioseos saatetaan asteittain tyhjiöön, kunnes jäännöspaineeksi tulee noin 13,3 Pa. Kahden tunnin jälkeen näissä olosuhteissa reaktioseos saatetaan asteittain ilmakehän paineeseen typpiruiskutuksin, sitten lopetetaan sekoittaminen ja kuumentaminen ottamalla reaktoriastia termostaattikylvystä.

25 30 Jäähdyttämisen jälkeen saadaan termoplastinen elastomeeri, jonka ominaisviskositeetti on 0,84 dl/g ja sulamislämpötila 153 °C.

Esimerkki 6

Esimerkissä 5 kuvatun kaltaisissa olosuhteissa saatetaan reaktioon 30 g esimerkin 2 mukaista kolmisegmenttistä dihapppoa ja 1,55 g dodekametyleenidiamiinia.

5

Kun reaktio on jatkunut 15 minuuttia 220 °C:ssa, 30 minuuttia 240 °C:ssa ja 50 minuuttia 260 °C:ssa typpihuuhtelussa ilmakemään paineessa ja lopuksi 3 tuntia 30 minuuttia alennetussa paineessa, noin 26,6 Pa, saadaan termoplastinen elastomeeri, jonka sulamislämpötila on 158 °C ja ominaisviskositeetti 0,78 dl/g.

10

Esimerkki 7

Esimerkissä 5 kuvatun kaltaisissa olosuhteissa saatetaan reaktioon 20 g esimerkin 3 mukaista kolmisegmenttistä tuotetta ja 15 g dodekametyleenidiamiinia. Reaktori saatetaan alennettuun paineeseen, noin 133 Pa ja kuumennetaan sitten 200 °C:een 5 minuutissa. Käynnistetään sekoitin ja kuumennetaan edelleen alennetussa paineessa oleva reaktioseos 260 °C:een 15 minuutissa alentamalla painetta noin arvoon 13,3 Pa.

20

60 reaktiominuutin jälkeen saadaan termoplastinen elastomeeri, jonka sulamislämpötila on 163 °C ja ominaisviskositeetti 0,6 dl/g.

25 Esimerkki 8

Samanlaisissa olosuhteissa kuin esimerkissä 5 saatetaan reaktioon 30 g esimerkin 1 mukaista kolmisegmenttistä tuotetta, 1,5 g dodekametyleenidiamiinia ja 6 µl 50-prosenttista hypofosforihapon vesiliuosta. Reaktioseos pidetään typpivirran alla ja kuumennetaan 220 °C:een 5 minuutissa, pidetään 10 minuuttia tässä lämpötilassa ja kuumennetaan sitten 240 °C:een 7 minuutissa ja pidetään 63 minuuttia tässä lämpötilassa.

30

Lopuksi reaktioseos kuumennetaan 260 °C:een 7 minuutissa ja pidetään 3 tuntia tässä lämpötilassa. Saadaan termoplastinen

35

elastomeeri, jonka ominaisviskositeetti 1 on dl/g ja sulamislämpötila 156°C.

Esimerkki 9

5 Esimerkissä 5 kuvatun kaltaisissa olosuhteissa saatetaan reaktioon 30 g esimerkin 1 mukaista kolmisegmenttistä tuotetta, 1,5 g dodekametyleenidiamiinia ja 0,06 ml 50-prosenttista hypofosforihapon vesiliuosta. 105 reaktiominuutin kuluttua 260 °C:ssa typpihuuhtelussa ilmakehän paineessa saadaan termoplastinen
10 elastomeeri, jonka sulamislämpötila on 154°C ja ominaisviskositeetti 1,15 dl/g.

Esimerkki 10

Esimerkissä 9 kuvatun kaltaisissa olosuhteissa saatetaan reaktioon 34,2 g esimerkin 1 mukaista kolmisegmenttistä tuotetta, 1,73 g dodekametyleenidiamiinia ja 0,6 ml 50-prosenttista hypofosforihapon vesiliuosta.

Reaktioseos kuumennetaan typpihuuhtelussa ja ilmakehän paineessa 3 minuutissa 260 °C:seen, pidetään 10 minuuttia tässä lämpötilassa ja kuumennetaan vielä 8 minuutissa 260 °:een. 38 minuutin kuluttua tässä lämpötilassa saadaan termoplastinen elastomeeri, jonka ominaisviskositeetti on 1,08 dl/g ja sulamislämpötila on 146 °C.

25

Esimerkki 11 (vertaileva)

Noudattamalla menetelmää, jota kuvaa patenttihakemus J63-035621, pannaan esimerkin 5 mukaiseen lasiseen 100 cm³ :n reaktoriastiaan 30 g esimerkin 1 mukaista kolmisegmenttistä tuotetta ja 7,1 g PTMG:tä, jonka Mn-arvo on 1000. Kun reaktori on puhdistettu typellä, se upotetaan öljykylpyyn, 260 °C. Kun reaktioon osallistuvien aineiden seos on sulanut, käynnistetään sekoitin. Kun reaktio on jatkunut 2 tuntia ilmakehän paineessa, paine alennetaan 30 minuutissa 13,3 Pa:iin. 10 minuutin
35 kuluttua lisätään 0,1 g Zr(OBu)₄, joka saa aikaan erittäin voimakkaan reaktion. Sekoittaminen lopetetaan 20 minuutin kulut-

tua ja reaktiosesos saatetaan ilmakehän paineeseen typpiruis-
tuksin, sitten astia otetaan öljykylvystä ja annetaan sen jääh-
tyä huoneen lämpöön. Saadaan termoplastinen elastomeeri, jonka
ominaisviskositeetti on 1,53 dl/g ja sulamislämpötila 142 °C.

5

Esimerkki 12 (vertaileva)

Samaan tapaan kuin esimerkissä 11 saatetaan reaktioon 20 g esi-
merkin 1 mukaista kolmisegmenttistä tuotetta ja 0,85 g 1,10-
10 dekaanidiolia 260 °C:ssa. Yhden tunnin jälkeen tässä lämpöti-
lassa typpiuhuhtelussa ja ilmakehän paineessa paine alennetaan
13,3 Pa:iin 40 minuutissa. 100 reaktiominuutin kuluttua tässä
lämpötilassa lisätään 0,3 g Zr(Obu), ja pidetään seos tässä pai-
nearvossa 90 minuutin ajan. Saadaan termoplastinen elastomee-
15 ri, jonka ominaisviskositeetti on 1,14 dl/g ja sulamislämpötila
on 149 °C.

Esimerkki 13

Ruostumattomasta teräksestä valmistettuun 880 l:n autoklaaviin,
20 jossa on turbiinisekoitin ja joka on etukäteen pudistettu ty-
pellä, saatetaan reaktioon 95 kg lauryylilaktaamia ja 28,4 kg
dodekaanidihappoa 290 °C:ssa, 2 tuntia autogeenisessä painees-
sa. Kun paine on alennettu ilmakehän paineeseen, lisätään
123,6 kg PTMG, Mn 2000, ja annetaan seoksen reagoida 3 tuntia
25 240 °C:ssa typpivirran alla ilmakehän paineessa. Kun on suori-
tettu homogenointi autogeenisessä paineessa 7,2 kg:lla heksame-
tyleenidiamiinia, 1 h 240 °:ssa, reaktioseos saatetaan jälleen
ilmakehän paineeseen ja pannaan ruostumattomasta teräksestä
valmistettuun 880 l:n autoklaaviin, jossa on ankkurisekoitin.
30 Kun on lisätty 240 g 84-prosenttista fosforihapon vesiliuosta,
seos saatetaan alennettuun paineeseen, $5,3 \cdot 10^3$ Pa ja 6 polykon-
densointitunnin jälkeen näissä olosuhteissa saadaan termoplas-
tinen elastomeeri, jonka sulamislämpötila on 150°C, ominaisvis-
kositeetti 1,12 dl/g ja Shore-D-kovuus 28,9.

35

Esimerkki 14 (vertaileva)

Patentissa FR-2384810 kuvatun menetelmän mukaisesti pannaan ruostumattomasta teräksestä valmistettuun 100 l:n autoklaaviin, jossa on ankkurisekoitin, 11,545 kg lauryylilaktaamia, 3,454 kg dodekaanidihappoa, 0,87 kg heksametyleenidiamiinia, 15 kg PTMG (Mn 2000) ja 2 litraa vettä. Useiden typpipuhdistusten jälkeen seosta kuumennetaan samalla sekoittaen 270 °C:n lämpötilaan, vesihöyryn paine, 25 baaria, ja pidetään näissä olosuhteissa 8 tunnin ajan.

10

Kun paine on alennettu ilmakehän paineeseen 90 minuutissa ja aloitettu typpihuuhtelu, lisätään 36,8 g 84-prosenttista fosforihapon vesiliuosta, jatketaan polykondensointia 270 °C:ssa typpivirran alla ilmakehän paineessa 9 tunnin ajan. Saadaan termoplastinen elastomeeri, jonka ominaisviskositeetti on 1,58 dl/g, sulamislämpötila 147°C ja Shore-D-kovuus 34,6.

Esimerkki 15 (vertaileva)

Patentissa FR-2401947 kuvatun menetelmän mukaisesti pannaan ruostumattomasta teräksestä valmistettuun 100 l:n autoklaaviin, jossa on ankkurisekoitin, 11,544 kg lauryylilaktaamia, 3,454 kg dodekaanidihappoa, 0,87 kg heksametyleenidiamiinia ja 2,9 litraa vettä. Useiden typpipuhdistusten jälkeen seosta kuumennetaan 270 °C:n lämpötilaan, autogeeninen paine 32 baaria, ja pidetään näissä olosuhteissa 3 tunnin ajan.

Paine alennetaan ilmakehän paineeseen, seos pannaan typpihuuhteluun ja lisätään sitten 15 kg PTMG (Mn 2000). Seosta pidetään 250 °C:ssa typpivirran alla samalla sekoittaen 3 tuntia, sitten paine asteittain alennetaan 50 mbaariin ja lämpötila 240 °C:een. Seuraavaksi lisätään 65 cm³ Zr(OBu)₄:ää 80-prosenttiseen liuoksena butanolissa. 10 minuutin kuluttua paine alennetaan 10 mbaariin. 15 minuutin kuluttua näissä olosuhteissa saadaan väriltään valkoinen termoplastinen elastomeeri, jonka ominaisviskositeetti on 1,08 dl/g, sulamislämpötila 145°C ja Shore-D-kovuus 34,3.

Esimerkki 16

Samaan tapaan kuin esimerkissä 13 saatetaan reaktioon 126 kg lauryylilaktaamia ja 37,8 kg dodekaanidihappoa, 290 °C, 2 tuntia autogeenisessä paineessa useamman reaktorille suoritettun

5 typpipuhdistuksen jälkeen. Kun paine on saatettu ilmakehä paineeksi, lisätään 82 kg PTMG (Mn 1000) ja annetaan seoksen reagoida 240 °C:ssa 3 tunnin ajan typpivirrassa ilmakehän paineessa.

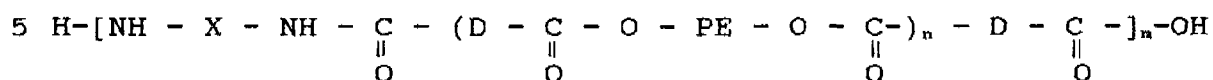
- 10 Kun on suoritettu homogenointi autogeenisessä paineessa 9,54 kg:lla heksametyleenidiamiinia, 1 h 240 °C:ssa, reaktioseos saatetaan jälleen ilmakehän paineeseen ja pannaan ruostumattomasta teräksestä valmistettuun autoklaaviin, jossa on ankkurisekoitin. Reaktioseokseen lisätään 240 g 84-prosenttista fosforihapon vesiliuosta, painetta alennetaan, $4,3 \cdot 10^3$ Pa. 4 polymerointitunnin jälkeen näissä olosuhteissa saadaan termoplastinen elastomeeri, jonka sulamislämpötila on 148 °C, ominaisviskositeetti 1,26 dl/g ja Shore-D-kovuus 42,7.

20 Esimerkki 17 (vertaileva)

- Samaan tapaan kuin esimerkissä 14 pannaan ruostumattomasta teräksestä valmistettuun 100 l:n autoklaaviin, jossa on ankkurisekoitin, 15,394 kg lauryylilaktaamia, 4,606 kg dodekaanidihappoa, 1,162 kg heksametyleenidiamiinia, 10 kg PTMG (Mn 1000)
- 25 ja 1 litra vettä. Useiden typpipuhdistusten jälkeen seosta kuumennetaan samalla sekoittaen 270 °C:n lämpötilaan, vesihöyryn paine, 15 baaria, ja pidetään näissä olosuhteissa 8 tunnin ajan. Kun paine on alennettu ilmakehän paineeseen ja aloitettu typpihuuhdeltu, lisätään 37,1 g 84-prosenttista fosforihapon vesiliuosta, jatketaan polykondensointia 270 °C:ssa typpivirran alla ilmakehän paineessa 4 tunnin ajan. Saadaan termoplastinen elastomeeri, jonka ominaisviskositeetti on 1,58 dl/g, sulamislämpötila 146 °C ja Shore-D-kovuus 47,3.
- 30

Patenttivaatimukset

1. Polyeetteriamidisegmenttikopolymeerit, jotka ovat t u n -
n e t u t siitä, että niillä on seuraavanlainen yleinen kaava:



jossa

. D on dihapo-oligoamidijäämä, jonka Mn-arvo on 300-3000,
10 edullisesti 500-2000 ja/tai dihapoketjunrajoittajan jäämä

. PE on polyeetteridioli-jäämä, jonka Mn-arvo on 200-5000, edul-
lisesti 200-3000,

15 . X on hydrokarbonoitu, (syklo)alifaattinen tai aromaattinen
ketju, lineaarinen tai haarautunut ketju, ja sisältää 4-20 hii-
liatomia, edullisesti 6-15 hiiliatomia,

. n on kokonaisluku 1-4, edullisesti 1,
20

. m on keskimäärin 2-50, edullisesti 5-20.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset polyeetteriamidisegmentti-
kopolymeerit, t u n n e t u t siitä, että dihapo-oligoamidit
25 on saatu polymeroimalla jonkin dihapoketjunrajoittajan läsnä-
ollessa laktaameja ja/tai aminohappoja, ja mahdollisesti enim-
millään 50 paino% yhtä tai useampaa dihapoa ja yhtä tai useam-
paa diamiinia ja/tai niiden suoloja ja edullisesti ne on joh-
dettu kaprolaktaamista ja/tai dodekalaktaamista.

30

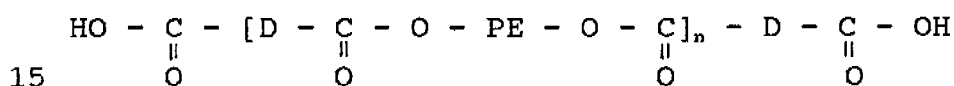
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaiset polyeetteriamidiseg-
menttikopolymeerit, t u n n e t u t siitä, että polyeetteri-
diolit valitaan ryhmästä polyeteeniglykoli (PEG) ja/tai poly-
propeeniglykoli (PPG) ja/tai polytetrametyleeniglykoli (PTMG)
35 ja/tai tilastolliset ja/tai segmenttikopolymeerit, joissa on

etyleeniglykoli- ja/tai propyleeniglykoli- ja/tai butyleeniglykolisegmenttejä.

4. Jonkin patenttivaatimusten 1-3 mukaiset polyeetteriami-
5 disegmenttikopolymeerit, t u n n e t t u siitä, että niiden ominaisviskositeetti on 0,6 - 2,5 dl/g, edullisesti 0,8 - 2, vielä edullisemmin 1-1,8.

5. Menetelmä patenttivaatimusten 1-4 mukaisten polyeetteriami-
10 disegmenttikopolymeerien valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että siinä

a) valmistetaan monisegmenttisiä tuotteita:



polykondensoimalla dihapo-oligoamideja ja polyeetteridioleja
tai oligoamidimonomeerejä, dihapoketjunrajoitinta ja polyeet-
teridioleja polykondensointimenetelmänä rajapintapolykonden-
20 sointi tai liuospolykondensointi, edullisesti polykondensointi
sulana,

b) saatetaan sulana reaktioon kohdan a) mukaisesti saatuja mo-
nisegmenttituotteita ja diamiineja $\text{NH}_2 - \text{X} - \text{NH}_2$, edullisesti m-
25 ksyleenidiamiini, bis(4-aminosykloheksyyli)metaani, heksamety-
leenidiamiini ja/tai dodekametyleenidiamiini.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen valmistusmenetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että menetelmän ensimmäisessä ja/tai toisessa
30 vaiheessa käytetään katalysaattoria.

7. Jonkin patenttivaatimusten 1-5 mukaisten polyeetteriami-
disegmenttikopolymeerien käyttö yksin tai seoksena muiden poly-
meerien kanssa valmistettaessa valettuja tai ekstruoituja esi-
35 neitä, kalvoja, peitekalvoja tai komposiittimateriaaleja.