



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU**  
**UTLÄGGNINGSSKRIFT** 65626

C (45) Patenttiyhteisö 11 06 1934  
Patent meddelat

(51) Kv.lk.<sup>3</sup>/Int.Cl.<sup>3</sup> C 08 G 69/36

**SUOMI—FINLAND**

**(FI)**

**Patentti- ja rekisterihallitus**  
**Patent- och registerstyrelsen**

|                                                                                           |          |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| (21) Patentihakemus — Patentansöknin                                                      | 783261   |
| (22) Hakemispäivä — Ansökningsdag                                                         | 26.10.78 |
| (23) Alkupäivä — Giltighetsdag                                                            | 26.10.78 |
| (41) Tulnut julkiseksi — Blivit offentlig                                                 | 29.04.79 |
| (44) Nähtävääksipanon ja kuuljulkaisun pvm. —<br>Ansökan utlagd och utskriften publicerad | 29.02.84 |
| (32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet                                        | 28.10.77 |

Ranska-Frankrike(FR) 77/33341

(71) Rhône-Poulenc-Industries, 22, Avenue Montaigne, F-75 Paris 8ème,  
Ranska-Frankrike(FR)

(72) Jean Goletto, Ecully, Ranska-Frankrike(FR)

(74) Berggren Oy Ab

(54) Menetelmä taipuisien, olennaisesti lineaaristen, kaprolaktaamiin, rasvahappodimeereihin ja heksametyleenidiamiiniin pohjautuvien kopolyamidien valmistamiseksi - Förfarande för framställning av böjliga, väsentligen lineära kopolyamider baserade på kaprolaktam, fettsyradimerer och hexametylendiamin

Esillä oleva keksintö koskee menetelmää taipuisien, olennaisesti lineaaristen, kaprolaktaamiin, rasvahappodimeereihin ja heksametyleenidiamiiniin pohjautuvien kopolyamidien valmistamiseksi, joiden lujuusominaisuudet ovat entistä paremmat, joiden molekyylipaino on suuri ja sulamispiste korkea.

Eräitä muoviaineiden käyttötarkoituksia varten tarvitaan polymeereja, joilla on polyamidien kemiallinen vastustuskyky samalla kun niiden taipuisuus on parempi kuin tavanomaisten polyamidien kuten polyheksametyleeniadipamidin tai polykaprolaktaamin. Pehmennysainetta käyttämällä voidaan saavuttaa tämä taipuisuus, mutta yleensä kemiallisen stabiliteetin tai muiden mekaanisten ominaisuuksien kustannuksella. On myös ehdotettu kopolyamidien käyttämistä. Useat kopolyamidit, jotka ovat erittäin taipuisia, kuten kaprolaktaamiin, heksametyleenidiamiiniin ja adipiini-sebasiinihappoon perustuvat kopolyamidit ovat sen sijaan perin arkoja liuotinten ja varsinkin veden vaikutukselle. On ehdotettu muitakin kopolyamideja, joissa taipuisuus ja hyvä vedenkestokyky yhtyvät. Mainittakoon esimerkiksi ne kopolyamidit, jotka on selitetty US-patenttijulkaisussa 3 240 732 tai ranskalaisessa patenttijulkaisussa FR-1 395 076.

Näillä kopolyamideilla ei kuitenkaan ole riittävän hyviä lujuusominaisuuksia, jotta niitä voitaisiin käyttää tavanomaisten polyamidien sijasta. On todettu, että lähtien rasvahapon dimeeristä, heksametyleenidiamiinista ja kaprolaktaamista, voidaan saada kopolymeereja, joilla on erittäin hyvät, homopolymeerien vertaiset lujuusominaisuudet, samalla kun ne säilyttävät joustavuus- ja kemikaalien kesto-ominaisuutensa, valitsemalla lähtö-rasvahappodimeeri ja toimimalla hyvin määritellyn menetelmän mukaisesti. Menetelmällä on lisäksi se etu, että se johtaa teollisesti kannattavissa olosuhteissa tuotteisiin, joiden laatu on vakio.

Nyt on keksitty entistä parempi menetelmä taipuisien, olennaisesti lineaaristen, kaprolaktaamiin, rasvahappodimeereihin ja heksametyleenidiamiiniin perustuvien kopolyamidien valmistusmenetelmä, joiden vetomurtolujuus on yli  $5 \text{ DaN/mm}^2$  ( $\text{DaN}=10\text{N}$ ) kaprolaktaamin määrän ollessa 40-95 % käytettyjen reaktioaineiden kokonaispainosta, jolle menetelmälle on tunnusmerkillistä yhtäältä se, että käytetään rasvahappodimeeriä, jonka monofunktionaalisen hapon pitoisuus on alle 0,5 paino-% ja mieluummin alle 0,1 paino-%, ja jonka yli 2-funktionaalisen hapon pitoisuus on pienempi kuin 5 paino-%, ja jodiluku pienempi kuin 30, ja toisaalta se, että käytetään rasvahappodimeerin ja heksametyleenidiamiinin suolaa, joka on saatu liuoksena vesi-alkoholi-liuottimiin, joissa on vähemmän kuin 5 hiiliatomia, tai vesi-kaprolaktaami-liuottimiin tai kaprolaktaamiin, jonka suolan stökiometria on säädetty pH-mittauksen avulla vesi-alkoholi- tai vesi-dioli- tai vesi-kaprolaktaami-liuottimessa.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetään kaprolaktaamia, jonka ominaisuudet ovat samat kuin tuotteen, jota käytetään polykaprolaktaamin teollisessa valmistuksessa.

Menetelmässä käytetyn heksametyleenidiamiinin ominaisuudet ovat samat kuin sillä tuotteella, jota käytetään polyheksametyleeniadipamidin teollisessa valmistuksessa.

Sen sijaan on välttämätöntä, että rasvahappodimeerin, joka on teollinen tuote, joka tavallisesti sisältää epäpuhtauksia, koostumuksen on oltava erityinen. On todettu, että tämä dimeeri ei saa sisältää enempää kuin 0,5 ja mieluummin ei enempää kuin 0,1 paino-% monofunktionaalista happoa eikä enempää kuin 5 paino-% yli 2-funktionaalista happoa ja että sen jodiluvun on oltava alle 30. Mieluummin valitaan metyyliesteri-happodimeeri, joka ei sisällä kaasukromatografialla havaittavissa olevaa monofunktionaalista happoa ja, jonka yli 2-funk-

tionaalisen hapon pitoisuus on yli 2, lähes 3 % ja jodi-indeksi noin 10. Dimeerin keskimääräinen molekyylipaino on suuruusluokkaa 565.

Tavanomaisissa di-hapoista peräisin olevien homopolymeerien valmistukseen käytetyissä teollisissa menetelmissä valmistetaan ensiksi asianomaisen di-hapon ja di-amiinin stökiometrinen yhdiste (suola) ja sitten suoritetaan polykondensaatio. Suola voidaan valmistaa joko kiteyttämällä ja puhdistamalla suola sen liuoksesta tai valmistamalla tämän suolan väkevä liuos, jonka stökiometriaa voidaan hallita ja säätää esimerkiksi pH-mittauksella. Siinä tapauksessa, että di-happo on edellä määritellynlaisen hapon dimeeri ja jos diamiini on heksametyleenidiamiini, ei kuitenkaan voida käyttää ensiksimmäinnettua menetelmää, koska suolalla on saippuan ominaisuudet, niin että sitä ei helposti voida eristää ja puhdistaa. Toiseksi mainitun menetelmän käyttämiseksi on välttämätöntä käyttää erikoista liuotinta, koska tavallisesti käytetty vesi ei liuota hapon dimeeriä eikä saatua suolaakaan ympäristön olosuhteita lähentelevistä olosuhteista. Yllättäen on todettu, että väkevä ja stabiili liuos voidaan saada ympäristön olosuhteissa, so. että noin 25°C:ssa voidaan saada ainakin 30-70 %:n kuivapitoisuusväkevyys veden ja kaprolaktaamin avulla. On kuitenkin varsin selvää, että jos toimitaan korkeammassa lämpötilassa, jolloin väkevyys siis voi olla suurempi, ei poiketa keksinnön puitteista. Näiden vesi-kaprolaktaamiseosten koostumus käsittää mieluummin 40-90 paino-% vettä, tarkemmin sanottuna 50-80 % vettä. Nämä vesi-kaprolaktaamiin tehdyt liuokset ovat kirkkaita, stabiileja, yleensä vain heikosti visköösejä ja siis helposti käsiteltäviä. Niillä on lisäksi se etu, että niitä voidaan käyttää välittömästi tavanomaisissa polyamidien polykondensaatiomenetelmissä.

Eräs mahdollinen vaihtoehto on se että liuottimena käytetään puhdasta kaprolaktaamia. Tässä tapauksessa on välttämätöntä toimia yli 60°C lämpötilassa, mutta lämpötila ei saa olla kovin korkea, koska suolan kehittymisnopeus ei sitten enää salli stökiometrian säätämistä sopivasti. Mieluummin toimitaan välillä noin 70-75°C ja suolapitoisuuksissa välillä 5-95 paino-%, mieluummin 5-50 paino-%.

Toinen vaihtoehto on se, että liuottimena käytetään veden ja jonkin keveän alkoholin seoksia, joiden kiehumapiste on alle 120°C, mieluummin alle 100°C, jolloin alkoholi muodostaa veden kanssa aseo-troopin, jonka kiehumapiste on alle 100°C. Veden ja alkoholin seok-

65626

sista ensisijaisia ovat veden ja metanolin seos, jonka vesipitoisuus on 30-60 paino-%, mieluummin 40-50 paino-%, veden ja etanolin seos, jonka vesipitoisuus on 30-60 paino-%, veden ja isopropanolin seos, jonka vesipitoisuus on 5-90 paino-%, mieluummin 25-75 paino-%, tai veden ja butanolin seos, jonka vesipitoisuus on 30-60 paino-%. Näillä seoksilla voidaan helposti saada suolapitoisuus välille 30-70 %.

Näiden seosten käyttäminen tietää kuitenkin sitä, että alkoholi on poistettava ennen polykondensaation suorittamista. Tällöin riittää se, että alkoholi tai sen aseetrooppi tislataan veden kanssa ilmakehän paineessa.

Eräs toinen keksinnön mukaisen menetelmän piirre on säätö, joka sallii suolan väkevien liuosten stökiömetrian asettelun. On todettu, että tämä säätö voidaan edullisesti suorittaa mittaamalla pH noin 20°C:ssa suolan liuoksesta, joka suola ei välttämättä ole se liuos, joka on saatu suolaa muodostettaessa. Tavallisesti käytetään liuoksia, joiden suolapitoisuus yleensä on välillä 5-50 % ja mieluummin välillä 5-20 %. Parhaat tulokset saadaan suolapitoisuuden ollessa noin 10 %. Käytetty liuotinseos sisältää välttämättä vaihtelevan määrän vettä ja jotakin liuotinta, joka mieluummin on jotakin alkoholia, tai jotakin diolia tai kaprolaktaamia. Ensisijaiset seokset ovat binäärejä seoksia, mutta on myös mahdollista käyttää näiden samojen liuottimien ternäärejä seoksia. A.o. liuottimen tai liuotintien määrä vaihtelee niiden luonteen mukaan mutta on yleensä välillä 15-80 paino-%, mieluummin välillä 30-70 %.

Etanolin tapauksessa käytetään 30-50 %, mieluummin 45-55 paino-% etanolia, isopropanolin tapauksessa käytetään 15-85, mieluummin 40-80 paino-% isopropanolia. Butanolin tapauksessa butanolin pitoisuus on sopivasti 50-90, mieluummin 70-80 paino-%.

Etyleeniglykolin tapauksessa tämä pitoisuus on 25-80, mieluummin 40-70 paino-% etyleeniglykolia.

Kaprolaktaamin tapauksessa liuoksen kaprolaktaamipitoisuus on taas sopivasti väliltä 10-50 ja mieluummin väliltä 20-40 %.

Stökiömetristä suolaa vastaava pH vaihtelee liuotinseoksen luonteen

ja liuoksen väkevyyden mukaan. Tämä pH voidaan helposti määrittää potentiometrisesti kyseessä olevasta liuotinseoksesta ja valitussa väkevyydessä.

Kun suolaliuoksen pH on määritetty, on sitten helppoa saada polykondensaatioon tarkoitettun liuoksen stökiometriä lisäämällä tarvittavaa reagoivaa ainetta.

Tätä liuosta voidaan sitten, mahdollisesti yhdessä muiden polymeerin ainesosien ja lisäaineiden kanssa, käyttää polykondensaatiosprosessissa.

Pääainesosa, jota voidaan lisätä, on kaprolaktaami, mutta voidaan myös lisätä pieniä määriä muita monomeereja, sekakondensoitumaan kaprolaktaamin kanssa. Muitakin lisäaineita voidaan lisätä, kuten monofunktionaaleja happoja tai amiineja, jotka toimivat ketjun rajoittimina, riittävän pienissä, yleensä alle 0,5 % ja jopa alle 0,2 % moolisuhteessa monomeereihin nähden. Voidaan lisätä myös siemennysagensseja, voiteluaineita, väriaineita jne.

Keksinnön mukaisia kopolyamideja voidaan valmistaa erilaisilla polymeerien kondensaatiossa yleisesti käytetyillä menetelmillä. Kaksi menetelmää on erityisen sopivaa.

Sellaisia kopolyamideja varten, joiden monomeerit sisältävät vähemmän kuin noin 90 paino-% kaprolaktaamia, käytetään menetelmää, jonka mukaan reaktioseoksen lämpötila vähitellen korotetaan 250-300°C:en ilmakehän paineessa ja varmistaen liuotinten ja polykondensaatioveden säännöllinen tislautuminen. Polykondensaatio saatetaan sitten loppuun pyyttyäen sula massa näissä samoissa lämpötiloissa aika, jonka pituus vaihtelee 1 tunnin ja muutamien tuntien välillä.

Toinen menetelmä, jota voidaan soveltaa kaikkia keksinnön mukaisia kopolyamideja varten, mutta jota mieluummin käytetään niitä varten, joiden monomeerit sisältävät 90 paino-% kaprolaktaamia, käsittää sen, että reaktiomassaa käsitellään ilmakehän paineessa siinä mahdollisesti läsnäolevien muiden liuotinten kuin veden sekä tietyn osan läsnäolevasta vedestä poistamiseksi tislamalla reaktioseoksesta. Massa, joka mieluummin sisältää 10-20 paino-% vettä, saatetaan sitten korkeaan, suuruusluokkaa 200-250°C olevaan lämpötilaan

autogeenisessä paineessa, joka on suuruusluokkaa 5-20 baria. Sitten vesi tislataan paineessa, minkä jälkeen polykondensaatiota jatketaan alentaen vähitellen painetta ilmakehän paineeseen saakka samalla nostaen lämpötila noin 250-300<sup>o</sup>C:en.

Polykondensaatio saatetaan loppuun samalla tavoin kuin edellisessä menetelmässä, keittämällä.

Näissä kahdessa menetelmässä keittoaikaa voidaan lyhentää suorittamalla huuhtelu kuivalla tyypellä sulan polymeerin päältä tai paremmin saattamalla se vähitellen suurenevaan alipaineeseen. Tällä jälkimmäisellä tekniikalla on se lisäetu, että siinä poistuu suuri osa polykondensoitumatta jääneistä monomeereista. Ellei tätä menetelmää käytetä, jäännösmonomeerit ja tietyt pienimolekyyliset oligomeerit voidaan poistaa pesemällä polymeeri kuumalla vedellä.

Keksinnön mukaisella menetelmällä saaduilla tuotteilla on lukuisia etuja muun muassa pysyvä taipuisuus ja joustavuus, joita voidaan säätää hapon dimeerin suhteen avulla samalla säilyttäen yhtä hyvät vetomurtolujuusarvot kuin polykaprolaktaamilla, erinomainen iskunkestävyys ympäristöolosuhteissa, entistä parempi mittastabiliteetti ja veden kestävyys ja hyvä kloorattujen, aromaattisten ja alifaattisten hiilivetyjen kestävyys. Lisäksi todetaan, että läpinäkyvyys on parempi kuin polykaprolaktaamilla. Hydrolyysinkestävyys on hyvä.

Sopivuus muottiin puristukseen, suulakepuristukseen ja langanvetoon on hyvä. Näillä polymeereilla on myös hyvä lämpömekaaninen kestävyys, joka johtuu niiden korkeista sulamispisteistä ja tietystä kiteisyydestä.

Tällaisia kopolyamideja voidaan menestyksellisesti käyttää muottiin puristamiseen, ruiskuvaluun, suulakepuristamiseen tai langanvetoon. Monenlaiset käyttötarkoitukset, joissa vaaditaan näiden kopolymerien spesifisiä ominaisuuksia, tulevat kysymykseen niin laajalti vaihtelevilla alueilla kuin kone-, rakennus-, sähkökone- tai tekstiiliteollisuudessa. Ne olosuhteet, joissa keksinnön mukaisella menetelmällä saatuja kopolymeereja testataan, esitetään seuraavassa:

pH-mittaukset suoritetaan 20<sup>o</sup>C:ssa Radiometer PHM 62 mittarilla, jonka asteikko on pH-yksikön sadasosina.

pH-arvot ekvivalenssipisteissä on määritetty 20°C:ssa Radiometer PHM-62-pH-mittarilla, joka on asteistettu pH-yksikön sadasosissa ja laimennusolosuhteissa, joita käytetään pH-mittauksissa.

Polyamidien inherentit viskositeetit määritettiin kuivatetun polymerin liuoksesta, jossa oli noin 0,5 g 100 ml kohti, 25°C:n m-kresolissa, kapillaariputkiviskosimetrin avulla.

$v$  luont. (d l/g) =  $1/C \log t/t_0$ , jossa  
 $c$  = liuoksen tarkka väkevyys grammoina dl kohti  
 $t$  = liuoksen virtausaika sek  
 $t_0$  = puhtaan liuottimen virtausaika sek  
 (suositus ISO/R 307)

Polyamidien termiset siirtymäalueet saadaan differentiaali-termoanalyysillä typen alla, käyttäen 10°C/min lämpötilan muutoksia.

Kuumalla vedellä uutettavissa olevien tuotteiden pitoisuuden määritettiin seuraavasti:

.100 g polyamidirakeita, kuivatettuina vakiopainoon, käsiteltiin 1 litralla 80°C permutoitua vettä 5 tuntia. Rakeet huuhdeltiin, lingottiin ja kuivatettiin uudelleen vakiopainoon p.

Uutettavissa olevien aineiden pitoisuus E % = 100 - p.

Tämä toimintatapa määrittää myös polymeerien pesuolosuhteet.

Polyamidien valkoisuusasteet määritettiin rakeista (mitat noin 2 mm x 1 mm x 3 mm) kuumalla vedellä uutettavissa olevien aineiden poistamisen jälkeen valosähköisen fotometrin ZEISS "ELREPHO" avulla, joka oli varustettu heijastuksen estokuvulla ja hehkulamppivalaistuksella.

- valkoisuusaste % = 100 - Pe
- Pe = kiihotuksen puhtaus, (%) johdettuna CIE:n standardisoimista trikromaattisista komponenteista.

Jodiluku on 100 g:n tuotetta kiinnittämän jodin paino ja se määritettiin klassisella WIJS-nestemenetelmällä.

Lujuusominaisuudet määritettiin vertailunäytteistä, jotka oli ruiskumuovattu kylmään (15°C) muottiin laboratorio-siirtopuristimen avulla.

65626

. Ennen muovausta polyamideja kuivatettiin 110°C:ssa uunissa, noin 100 mm Hg tyhjössä noin 5 tuntia.

. Muovattuja näytteitä stabiloitiin 1 tunti 100°C:ssa inertissä atmosfäärissä ennen kuin ne konditioitiin.

Näytteiden konditioiminen suoritettiin seuraavasti:

EH 0: näytteitä pidettiin P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-eksikaattorissa 25°C:ssa muovauksen jälkeen 24 tuntia.

EH 50: näytteitä pidettiin eksikaattorissa, jossa oli kyllästettyä natriumbikarbonaattiliuosta, 25°C:ssa, kunnes saavutettiin tasapaino.

Kovuudet mitattiin Shore D-durometrilla suosituksen ISO R 868 mukaan muovatuista sauvoista, joiden mitat olivat 80 mm x 10 mm x 4 mm.

Taivutuslujuudet määritettiin 20°C:ssa näytesauvoista, joiden mitat olivat 80 mm x 10 mm x 4 mm suosituksen ISO 178 mukaan.

Vetolujuudet määritettiin 20°C:ssa H<sub>3</sub>-tyyppisistä näytteistä joiden paksuus oli 2 mm normin NF T 51 034 mukaan, vetonopeus 10 mm/min, Instron tyyppisellä dynamometrillä.

Seuraavassa esimerkissä käytetään dimeeristä happoa, jota nimellä Empol 1010 myy Unilever Emery eri määriä, jotka eivät sisällä kaasukromatografialla havaittavissa olevaa metyyliestereiden monofunktionaalia (monomeeria) happoa, ja joiden monofunktionaalin hapon pitoisuus tällä analyysimenetelmällä määritettynä on alle 0,1 % ja jodiluku 10.

#### Esimerkki 1

Heksametyleenidiamiinin ja dimeerin rasvahapon valmistus 50 % liuoksena veden ja isopropanolin 50/50 (painon mukaan) seoksessa.

150 litran reaktoriin, joka oli varustettu kierukkahämmmentimellä (3 siipeä - pyörimisnopeus 300 kierr/min) ja joka pystyy toimimaan tyypiatmosfäärissä, panostettiin:

- dimeeriä rasvahappoa, jonka monomeeripitoisuus on 0,03 % ja tri-meeripitoisuus noin 3 % (ja jota nimellä Empol 1010 myy Unilever Emery) 41 650 g
- isopropanolia 25 000 g

Seos homogenoitiin ja reaktorin vapaa tilavuus huuhdeltiin typellä. Sitten hämmennettyyn massaun lisättiin säännöllisesti kaataen noin yhdessä tunnissa 8349 g puhdasta heksametyleenidiamiinia, joka etukäteen oli liuotettu 25 000 g:an permutoitua vettä.

Saatua kirkasta liuosta homogenoitiin noin 30 minuuttia.

Otettiin pieni, noin 10 ml suuruinen näyte, joka laimennettiin veden ja isopropanolin seoksella (50/50 painon mukaan) niin että suolapitoisuudeksi tuli 10 %. Tämän laimennetun liuoksen pH oli suurempi kuin pH ekvivalenssipisteessä.

Väkevään liuokseen (50 %) lisättiin 600 g dimeeriä rasvahappoa Empol 1010 laimennettuna 300 g:lla isopropanolia ja 300 g:lla permutoitua vettä. Liuosta homogenoitiin 30 minuuttia, minkä jälkeen suoritettiin uudelleen pH-mittaus laimennetusta, 10 %:sesta liuoksesta veden ja isopropanolin seoksessa (50/50 painon mukaan). Laimean liuoksen pH-arvo on yhä suurempi kuin ekvivalenssipisteen pH.

Väkevään liuokseen lisättiin uudelleen rasvahappodimeeriä Empol 1010, joka oli laimennettu 300 g:lla isopropanolia ja 300 g:lla permutoitua vettä. Liuosta homogenoitiin 30 minuuttia, minkä jälkeen suoritettiin uudelleen pH-mittaus laimeasta liuoksesta. Laimean liuoksen pH saavutti plus tai miinus sadannes-pH-yksikön rajoissa ekvivalenssipisteen pH-arvon.

Väkevä liuos laskettiin näin aseteltuna toiseen astiaan ja säilytettiin tyypiatmosfäärin alla 25°C:ssa. Näissä olosuhteissa se oli kirkas, homogeeninen, stabiili ja sen näennäinen viskositeetti oli noin 2 poisea.

## Esimerkki 2

Heksametyleenidiamiinin ja rasvahappodimeerin suolan valmistus 33,3 %:sena liuoksena veden ja kaprolaktaamin 50/50 (painon mukaan) seoksessa.

Esimerkissä 1 selitettyyn laitteistoon panostettiin hämmentäen:

|                                    |          |
|------------------------------------|----------|
| - permutoitua vettä                | 30 207 g |
| - kaprolaktaamia                   | 30 207 g |
| - puhdasta heksametyleenidiamiinia | 4 937 g  |

Seosta homogenoitiin noin 1 tunti ja reaktorin vapaa tilavuus huuhdeltiin typellä.

Hämmennettyyn liuokseen lisättiin säännöllisesti kaataen noin 1 tunnin aikana 25 270 g Unilever Emery Empol 1010 nimistä rasvahappodimeeriä, jonka monomeeripitoisuus on 0,065 %. Massaa homogenoitiin 30 minuuttia - 1 tunti.

Otettiin pieni näyte, joka laimennettiin veden ja isopropanolin (42,85/57,15 painon mukaan) seoksella niin, että suolapitoisuudeksi tuli 10 %. Tämän laimennetun liuoksen koostumus oli tällöin seuraava:

|                        |          |
|------------------------|----------|
| - happodimeerin suolaa | 0,1 osaa |
| - kaprolaktaamia       | 0,1 osaa |
| - vettä                | 0,4 osaa |
| - isopropanolia        | 0,4 osaa |

Tämän liuoksen pH-arvo oli pienempi kuin ekvivalenssipisteen pH-arvo.

Väkevään liuokseen lisättiin 260 g 66,6 %:sta heksametyleenidiamiinin vesiliuosta. Liuosta homogenoitiin 30 minuuttia, minkä jälkeen suoritettiin uudelleen pH-mittaus laimeasta, 10 % suolaa sisältävästä liuoksesta kuten edellä. Laimean liuoksen pH-arvo saavutti plus tai miinus 5 pH-yksikön sadanneksen tarkkuudella ekvivalenssipisteen pH-arvon.

Väkevä liuos, näin aseteltuna, laskettiin toiseen astiaan ja säilytettiin typpiatmosfäärissä 25°C:ssa. Näissä olosuhteissa se on stabiili, kirkas, homogeeninen ja sen näennäinen viskositeetti on 1,5 poisea.

### Esimerkki 3

Heksametyleenidiamiinin ja rasvahappodimeerin suolan valmistus 50 %:sena liuoksena sulassa kaprolaktaamissa.

Kahden litran reaktoriin, joka oli varustettu termostatoidulla öljykylpy-lämmitysjärjestelmällä, ankkurityyppisellä hämmentimellä (pyörimisnopeus 100 kierr/min), typpipiirillä, joka mahdollisti toimimisen typpiatmosfäärissä, lämpömittarilla ja 500 ml:n kaatoampullilla, panostettiin 500 g kaprolaktaamia.

Reaktorin vapaa tilavuus huuhdeltiin typellä ja massa lämmitettiin  $70^{\circ}\text{C}$ :n lämpötilaan. Hämmennys käynnistettiin kun kaprolaktaami oli sulanut, minkä jälkeen hämmennettyyn massaan lisättiin 85,34 g puhdasta heksametyleenidiamiinia. Homogenoitiin noin 15 minuuttia.

Sitten kaatoampullilla lisättiin hämmennettyyn massaan säännöllisesti tikaataen ja pysyttäen massan lämpötila  $80^{\circ}\text{C}$ :n alapuolella, 414,66 g Unilever Emery'n rasvahappodimeeriä nimeltä Empol 1010, jonka mono-meeripitoisuus on 0,065 %.

Massaa homogenoitiin  $70-75^{\circ}\text{C}$ :ssa 1 tunti happodimeerin lisäämisen päättymisen jälkeen.

Otettiin pieni näyte, joka laimennettiin veden ja kaprolaktaamin 78,75/21,25 seoksella niin, että suolapitoisuudeksi tuli 10 %. Tämän laimennetun liuoksen pH-arvo osoittautui pienemmäksi kuin ekvivalenssipisteen pH.

Hämmennettyyn massaan lisättiin  $70-75^{\circ}\text{C}$ :ssa 0,345 g puhdasta heksametyleenidiamiinia ja 0,345 g kaprolaktaamia. Massaa homogenoitiin  $70-75^{\circ}\text{C}$ :ssa 30 minuuttia, minkä jälkeen otettiin uudelleen pieni näyte, joka laimennettiin 10 %:ksi niin kuin edellä. Tämän liuoksen pH saavutti plus tai miinus viiden pH-yksikön sadanneksen tarkkuudella ekvivalenssipisteen pH-arvon.

Väkevä liuos, näin aseteltuna, oli homogeeninen ja kirkas, ja sen näennäinen viskositeetti  $75^{\circ}\text{C}$ :ssa oli noin 3,5 poisea, mutta se kietytyi jäädytettäessä  $67^{\circ}\text{C}$ :een.

- Liuoksesta otettiin kuumana 500 g, jota käytettiin välittömästi kopolyamidin valmistukseen esimerkin 11 mukaisesti.

- Reaktoriin, jossa oli jäljellä loppuosa liuoksesta, lisättiin säännöllisesti kaatamalla 150 g permutoitua vettä. Homogenoitiin antaen jäähtyä. Lopuksi saatiin,  $25^{\circ}\text{C}$ :ssa, kirkas, homogeeninen ja stabiili liuos, jonka näennäisviskositeetti oli lähes 2 poisea.

Noudattaen edellä esitettyä valmistustapaa suoritettiin 50 paino-% sulaa kaprolaktaamia sisältävän suolaliuoksen pH-määrittäminen laimentamalla edellämainittu pieni näyte veden ja etyleeniglykolin 50/50-paino-%:sella seoksella. Tässä kokeessa oli rekation alussa 500 g:aan sulaa kaprolaktaamia lisätyn heksametyleenidiamiinin paino 84,5 g. pH-mittauksen jälkeen asettelu stökiometriaan toteutettiin lisäämällä hämmennettyyn massa  $70-75^{\circ}\text{C}$ :n lämpötilassa 1,18 g heksametyleenidi-

65626

amiinia ja 1,18 g kaprolaktaamia. Homogenisoinnin jälkeen saatu konsentroitunut liuos oli identtinen edellämainitun liuoksen kanssa.

#### Esimerkki 4

Heksametyleenidiamiinin ja rasvahappodimeerin suolan valmistus 70 %:sena liuoksena veden ja isopropanolin 25/75 (painon mukaan) seoksessa.

10 litran reaktoriin, joka oli varustettu kehystyyppisellä hämmittimellä (pyörimisnopeus 60 kierr/min) 1 litran kaatoampullilla ja typpi-piirillä, joka mahdollisesti toiminnan typpi-atmosfäärissä, panostettiin:

- Unilever Emery'n rasvahappodimeeriä Empol 10101,  
(jonka monomeeripitoisuus on 0,03 %) 4070 g
- isopropanolia 1050 g

Seos homogenoitiin ja reaktorin vapaa tilavuus huuhdeltiin typellä. Sitten hämmennettyyn massaun lisättiin säännöllisesti kaataen 1 tunnissa 826 g puhdasta heksametyleenidiamiinia, joka etukäteen oli liuotettu seokseen, joka käsitti 525 g permutoitua vettä ja 525 g isopropanolia.

Saatua liuosta homogenoitiin 1 tunti.

Sitten otettiin pieni näyte, joka laimennettiin veden ja isopropanolin 51,25/48,75 seoksella (painon mukaan) siten, että suolapitoisuudeksi tuli 10 %. Tämän liuoksen koostumus oli siis seuraava:

- happodimeerin suolaa 0,1 osaa
- vettä 0,45 osaa
- isopropanolia 0,45 osaa

Tämän laimennetun liuoksen pH-arvo oli pienempi kuin ekvivalenssipisteen pH-arvo.

Väkevään liuokseen lisättiin 5,85 g heksametyleenidiamiinin 70 %:sta liuosta veden ja isopropanolin 25/75 seoksessa. Liuosta homogenoitiin 30 minuuttia, minkä jälkeen suoritettiin uudestaan pH-mittaus laimennetusta, 10 %:sesta liuoksesta kuten edellä. Laimennetun liuoksen pH-arvo saavutti plus tai miinus viiden pH-yksikön sadanneksen tarkkuudella ekvivalenssipisteen pH-arvon.

Väkevä liuos laskettiin näin aseteltuna toiseen astiaan ja säilytettiin typpi-atmosfäärissä 25°C:ssa. Näissä olosuhteissa se oli kirkas, homogeeninen ja stabiili, ja sen näennäinen viskositeetti oli noin 17 poisea.

Esimerkki 5

Heksametyleenidiamiinin ja rasvahappodimeerin suolan valmistus 35 %:sena liuoksena veden ja kaprolaktaamin 65/35 (painon mukaan) seoksessa.

Kahden litran reaktoriin, joka oli varustettu ankkurityyppisellä hämmennimellä (pyörimisnopeus 100 kierr/min), 500 ml kaatoampullilla, lämpömittarilla ja typpipiirillä, joka mahdollisti toimimisen tyypiatmosfäärissä, panostettiin:

|                                    |          |
|------------------------------------|----------|
| - permutoitua vettä                | 633,75 g |
| - kaprolaktaamia                   | 341,25 g |
| - puhdasta heksametyleenidiamiinia | 88,33 g  |

Seosta homogenoitiin noin 1 tunti ja reaktorin vapaa tilavuus huuhdeltiin typellä. Hämmennettyyn seokseen lisättiin säännöllisesti kaataen noin 1 tunnin aikana 436,67 g Unilever Emery'n rasvahappodimeeriä Empol 1010, jonka metyyliesterimonomeeripitoisuus ei ollut havaittavissa kromatografialla. Massaa homogenoitiin 1 tunti.

Sitten otettiin pieni näyte, joka laimennettiin veden ja kaprolaktaamin seoksella (77,6/22,4 painon mukaan) siten, että suolapitoisuudeksi tuli 10 %. Tämän laimennetun liuoksen koostumus oli siis seuraava:

|                        |       |      |
|------------------------|-------|------|
| - happodimeerin suolaa | 0,1   | osaa |
| - kaprolaktaamia       | 0,225 | osaa |
| - vettä                | 0,675 | osaa |

Tämän laimennetun liuoksen pH-arvo oli pienempi kuin ekvivalenssipisteen pH-arvo.

Väkevään liuokseen lisättiin 0,77 g heksametyleenidiamiinin 35 %:sta liuosta veden ja kaprolaktaamin 65/35 seoksessa. Liuosta homogenoitiin 30 minuuttia, minkä jälkeen suoritettiin uudelleen pH-mittaus 10 %:n suolapitoisuuteen laimennetusta liuoksesta kuten edellä. Laimennetun liuoksen pH-arvo saavutti plus tai miinus viiden pH-yksikön sadanneksen tarkkuudella ekvivalenssipisteen pH-arvon.

Väkevä liuos, näin aseteltuna, säilytettiin tyypiatmosfäärissä 25°C:ssa. Näissä olosuhteissa se oli stabiili, kirkas ja homogeeninen ja juokseva.

Esimerkki 6

Heksametyleenidiamiinin ja rasvahappodimeerin suolan valmistus 50 %: sena liuoksena veden ja etanolin 50/50 painosuhteissa liuoksessa.

Käytettiin esimerkissä 1 selitettyä laitteistoa.

Reaktoriin panostettiin:

- Unilever Emery'n rasvahappodimeeriä Empol 1010 33 230 g  
(jonka monomeeripitoisuus on 0,03 %)
- puhdasta etanolia 20 000 g

Seos homogenoitiin ja reaktorin vapaa tilavuus huuhdeltiin typellä. Sitten hämmennettyyn massaun lisättiin säännöllisesti kaataen 1 tunnin aikana 770 g puhdasta heksametyleenidiamiinia, joka etukäteen oli liuotettu 20 000 g:an permutoitua vettä. Saatua kirkasta liuosta homogenoitiin yksi tunti.

Sitten otettiin pieni näyte, joka laimennettiin veden ja etanolin seoksella (50/50 painon mukaan) siten, että suolan pitoisuudeksi tuli 10 %. Tämän laimennetun liuoksen pH-arvo saavutti plus tai miinus viiden pH-yksikön sadanneksen tarkkuudella ekvivalenssipisteen pH-arvon.

Väkevä liuos laskettiin näin säädettyinä toiseen astiaan ja säilytettiin typpiatmosfäärissä 25°C:ssa. Näissä olosuhteissa se oli kirkas, homogeeninen ja stabiili, ja sen näennäinen viskositeetti oli noin 2 poisea.

Esimerkki 7

Heksametyleenidiamiinin ja rasvahappodimeerin suolan valmistus 50 %:sena liuoksena veden ja n-butanolin seoksessa (40/60 painon mukaan).

Käytettiin esimerkissä 3 selitettyä laitteistoa.

Reaktoriin panostettiin 500 g Unilever Emery'n rasvahappodimeeriä Empol 1010, jonka monomeeripitoisuus on 0,03 %, ja 361,2 g n-butanolia. Seos homogenoitiin ja reaktorin vapaa tilavuus huuhdeltiin typellä.

Hämmennettyyn liuokseen lisättiin säännöllisesti 15 minuutin aikana 102 g puhdasta heksametyleenidiamiinia, joka etukäteen oli liuotettu 240,8 g:an permutoitua vettä. Saatua kirkasta liuosta homogenoitiin 1 tunti.

Sitten liuoksesta otettiin 10 g:n näyte, joka laimennettiin lisäämällä siihen hämmentäen 30,75 g n-butanolia ja 9,25 g permutoitua vettä. Tämän laimennetun liuoksen pH oli suurempi kuin ekvivalenssipisteen pH.

Väkevään liuokseen lisättiin 1,2 g rasvahappodimeeriä Empol 1010, joka oli laimennettu 0,7 g:lla n-butanolia, ja 0,5 g permutoitua vettä.

Liuosta homogenoitiin 30 minuuttia, minkä jälkeen suoritettiin uudeleen pH-mittaus laimennetusta liuoksesta kuten edellä. Laimennetun liuoksen pH saavutti plus tai miinus viiden pH-yksikön sadanneksen tarkkuudella ekvivalenssipisteen pH:n.

Väkevä liuos, näin aseteltuna, säilytettiin tyypiatmosfäärissä 25°C:ssa. Näissä olosuhteissa se oli kirkas, homogeeninen ja stabiili ja sen näennäinen viskositeetti oli noin 2 poisea.

#### Esimerkki 8

a) Koe heksametyleenidimeerin ja rasvahappodimeerin suolan valmistamiseksi 40 %:sena liuoksena veden ja kaprolaktaamin seoksessa (25/75 painon mukaan).

Käytettiin esimerkissä 3 selitettyä laitteistoa.

Reaktoriin panostettiin 100 g Unilever Emery'n rasvahappodimeeriä Empol 1010 ja 677 g kaprolaktaamia, joka etukäteen oli liuotettu 225,5 g:an permutoitua vettä. Reaktorin vapaa tilavuus huuhdeltiin typellä. Seosta hämmennettiin hitaasti. Massa oli heterogeenista. Sitten hämmennettyyn massaun lisättiin 15 minuutissa seos, jossa oli 677 g kaprolaktaamia, 203,5 g puhdasta heksametyleenidiamiinia ja 225,5 g permutoitua vettä.

Massaa hämmennettiin 1 tunti. Saatiin heterogeeninen, varsin juokseva massa, joka saatettuna lepoon 25°C:ssa nopeasti erottui kahdeksi sekoittumattomaksi faasiksi. Nämä kaksi sekoittumatonta faasia säi-

lyivät, kun massa laimennettiin 25°C:ssa veden ja kaprolaktaamin seoksella (25/75) niin, että saatiin 10 ja 40 %:n välillä olevia suolan kokonaispitoisuuksia.

b) Koe heksametyleenidiamiinin ja rasvahappodimeerin suolan valmistamiseksi 40 %:sena liuoksena permutoidussa vedessä.

Käytettiin esimerkissä 3 selitettyä laitteistoa.

Reaktoriin panostettiin 300 g Unilever Emery'n happodimeeriä Empol 1010 ja sen jälkeen liuosta, jossa oli 6l g puhdasta heksametyleenidiamiinia 541,5 g:ssa permutoitua vettä. Reaktorin vapaa tilavuus huuhdeltiin typellä.

Saatu massa oli heterogeenista vaikeasti hämmennettävää. Massan lämpötila korotettiin 80°C:en 15 minuutissa. Massa oli tällöin tahnamaista, vaikeasti hämmennettävissä ja antoi jäähdyttämällä geelin.

c) Koe heksametyleenidiamiinin ja rasvahappodimeerin suolan valmistamiseksi 40 %:sena liuoksena veden ja isopropanolin 90/10 seoksessa.

Käytettiin kokeessa 3 selitettyä laitteistoa.

Reaktoriin panostettiin 300 g Unilever Emery'n happodimeeriä Empol 1010 ja sitten 54,2 g isopropanolia. Reaktorin vapaa tilavuus huuhdeltiin typellä ja seos homogenoitiin. Hämmennettyyn massaun lisättiin tunnin aikana säännöllisesti 6l g puhdasta heksametyleenidiamiinia, joka sitä ennen oli liuotettu 487,3 grammaan permutoitua vettä.

Homogenoitiin 1 tunti. Saatu massa oli heterogeenistä ja erottui kahdeksi sekoittumattomaksi faasiksi kun sen annettiin levätä 25°C:ssa.

#### Esimerkki 9

Kopolyamidin 6/6 Empol 1010 (70/30) valmistus.

Laitteiston koostumus oli seuraava:

- 150 litran reaktori, joka oli varustettu lämmönsiirtoväliaineella lämmittämisyjärjestelmällä, hämmentimellä (kolmesiipinen kierukka - kierrosluku 300 kierr/min), tislaukolonnilla ja järjestelmällä,

jolla voitiin suorittaa typellä huuhtelut ja joka oli lämpöeristetyllä johdolla yhdistetty,

- 100 litran autoklaaviin, joka oli varustettu lämmönsiirtoväliaineella lämmittämisjärjestelmällä, kehystyyppisellä hämmentimellä, jonka kierrosluku oli 16 kierr/min, haihtuneiden tuotteiden lauhdutus- ja talteenottopiirillä, joka myös voitiin saattaa alipaineeseen höyryn ejektoreilla, sekä järjestelmällä, jolla voitiin suorittaa typellä huuhtelu.

150 litran reaktoriin, joka oli esilämmitetty  $50^{\circ}\text{C}$ :seen, vietiin 27 424 g heksametyleenidiamiinin ja rasvahappodimeerin suolaa, joka oli valmistettu 50 %:ksi veden ja isopropanolin 50/50 seokseen esi-merkin 1 mukaan. Annettiin homogenoitua 15 minuuttia, minkä jälkeen lisättiin 32 000 g kaprolaktaamia ja 30 ml liuosta, jossa oli 6 % vaahtoamisen estoaainetta tetrakloorietyleenissä. Suoritettiin kolme huuhtelua typellä nostaen paine 3 bariin ja päästämällä sitten paine. Hämmennetyin massan lämpötila korotettiin vähitellen noin kahdessa tunnissa  $130^{\circ}\text{C}$ :seen varmistaen säännöllinen tislautuminen kolonnissa. Massan lämpötila pysytettiin noin  $130^{\circ}\text{C}$ :ssa kunnes tisleen paino saavutti 7800 g. Sitten massan lämpötila korotettiin tasaisesti noin  $235^{\circ}\text{C}$ :en ylläpitäen säännöllistä tislausta kolonnissa.

Sitten hämmennys pysäytettiin, typen paine nostettiin 2 bariin ja massa tyhjennettiin reaktorista 100 litran autoklaaviin, joka oli esilämmitetty  $250^{\circ}\text{C}$ :seen ja huuhdeltu typellä.

Autoklaavissa hämmennetyin massan lämpötila korotettiin vähitellen 30 minuutissa  $260^{\circ}\text{C}$ :seen ja sitten 2 tunnissa  $270^{\circ}\text{C}$ :seen.

Sitten, noin 30 minuutissa paine asetettiin vähitellen 40 mm:iin Hg, jatkaen koko ajan massan homogenointia  $260$ - $270^{\circ}\text{C}$ :ssa.

Hämmennys pysäytettiin, autoklaavi saatettiin 5 barin typpipaineen alaiseksi ja polymeeri poistettiin. Polymeeri, joka suulakepuristettiin autoklaavista nauhan muodossa, jäähdytettiin johtamalla se kylmän vesikylvyn läpi, rakeistettiin ja kuivatettiin.

Saatu polymeeri oli läpinäkyvä, lievästi himmeä, ja sen ominaisuudet olivat seuraavat:

luontainen  $v = 1,164 \text{ dl/g}$   
 $E \% = 1,54$   
sulamispiste  $= 199^{\circ}\text{C}$   
kiteytymispiste jäädytettäessä  $= 137^{\circ}\text{C}$   
valkoisuusaste  $= 85 \%$ .

Lujuusominaisuudet, jotka mitattiin stabiloiduista ja konditionoiduista ruiskuvaletuista näytteistä, on esitetty jäljempänä olevissa taulukoissa.

#### Esimerkki 10

Kopolyamidin 6/6 Empol 1010 (90/10) valmistus.

Käytettiin esimerkissä 9 selitettyä laitteistoa.

150 litran reaktoriin, joka oli esilämmitetty  $50^{\circ}\text{C}$ :seen, vietiin 9047 g heksametyleenidiamiinin ja rasvahappodimeerin suolaa, joka oli valmistettu 50 %:ksi veden ja isopropanolin 50/50 seokseen esimerkin 1 mukaisesti. Annettiin homogenoitua 15 minuuttia samalla lämmittäen massa  $60^{\circ}\text{C}$ :seen. Sitten lisättiin 10 000 g permutoitua vettä, 40 713 g kaprolaktaamia ja 30 ml liuosta, jossa oli 6 % vaahtoamisen estoainetta tetrakloorietyleenissä. Homogenoitiin 10 minuuttia ja suoritettiin kolme huuhtelua typellä nostamalla paine 3 bariin ja päästämällä paine.

Hämmennetyn massan lämpötila korotettiin vähitellen 2 tunnissa noin  $130^{\circ}\text{C}$ :seen varmistaen säännöllinen tislautuminen kolonnissa. Massan lämpötila pysytettiin noin  $130^{\circ}\text{C}$ :ssa kunnes tisleen paino saavutti 9 660 g.

Sitten hämmennys pysäytettiin, reaktori saatettiin 3 barin typpipaineeseen ja massa poistettiin reaktorista 100 litran autoklaaviin, joka oli esilämmitetty  $100^{\circ}\text{C}$ :seen ja huuhdeltu typellä.

Hämmennetyn massan lämpötila korotettiin  $250^{\circ}\text{C}$ :seen autogeenisessä paineessa 1 tunnissa. Saavutettu paine oli noin 10 baria. Sitten tislattiin tasaisesti 10 barin paineessa kunnes massan lämpötila saavutti  $268^{\circ}\text{C}$  noin 1 tunnissa. Paine laskettiin ilmakehän paineiseksi ylläpitäen massan lämpötila  $268^{\circ}\text{C}$ - $270^{\circ}\text{C}$ :ssa, tasaisesti 45 minuuttissa. Massa pysytettiin hämmentäen  $268$ - $270^{\circ}\text{C}$ :ssa ilmakehän paineessa 1 tunti, minkä jälkeen 40 minuutin kuluessa paine vähitellen laskettiin arvoon 18 mm Hg pysyttäen massa hämmentäen  $265$ - $270^{\circ}\text{C}$ :ssa.

Hämmennys pysäytettiin, autoklaavi saatettiin 5 barin typen paineen alaiseksi ja polymeeri poistettiin. Polymeeri, suulakepuristettuna autoklaavista nauhan muodossa, jäähdytettiin johtamalla se kylmän vesikylvyn läpi, rakeistettiin ja kuivatettiin.

Saatu polymeeri oli läpikuultava ja sen ominaisuudet olivat seuraavat:

luontainen  $\nu$  = 1,21 dl/g

E % = 0,54

sulamispiste = 213°C

kiteytymispiste jäähdytettäessä = 163°C.

Lujuusominaisuudet, jotka mitattiin stabiloiduista ja konditionoiduista ruiskuvaletuista näytteistä, on esitetty jäljempänä esitetyissä taulukoissa.

Esimerkki 11

Kopolymerin 6/6 Empol 1010 (50/50) valmistus.

Laitteistona oli 1 litran autoklaavi, joka oli varustettu:

- lämmönsiirtoväliaineella lämmittämisjärjestelmällä
- kierukkanauhahämmentimellä (kierrosluku 10-75 kierr/min)
- typenpaineen alaiseksi saattamisjärjestelmällä
- piirillä, jolla haihtuneet tuotteet voidaan lauhduttaa ja ottaa talteen.

Autoklaaviin, joka oli esilämmitetty 75°C:seen, panostettiin 450 g heksametyleenidiamiinin ja rasvahappodimeerin suolaa, joka oli valmistettu 50 %:n liuoksena sulassa kaprolaktaamissa esimerkin 3 mukaan.

homogenoitiin 10 minuuttia (50 kierr/min) ja suoritettiin kolme huuhtelua typellä nostamalla paine 3 bariin ja sitten päästämällä paine. Kolmannen huuhtelun suorittamisen jälkeen typen syöttö vakiinnutettiin noin 2 litraksi tuntia kohti.

hämmentetyn massan lämpötila korotettiin tasaisesti 270°C:seen 2 tunnissa ottaen talteen tisle, jonka ensimmäiset jakeet ilmaantuivat massan saavuttaessa noin 190°C.

Massa homogenoitiin 270°C:ssa typen syöttä jatkean, 3 tuntia, joiden aikana hämmennysnopeus vähitellen laskettiin arvoon 20 kierr/min. Typen syöttö pysäytettiin ja samoin hämmennys. Typen paine autoklaavissa astettiin 5 bariin ja polymeeri poistettiin. Polymeeri, joka

suulakepuristettiin autoklaavista tangon muotoisena, jäädytettiin johtamalla se kylmän vesikylvyn läpi, rakeistettiin ja kuivatettiin.

Saatu polymeeri on läpinäkyvää ja sen ominaisuudet olivat seuraavat:

luontainen  $\nu$  = 1 dl/g

E % = 3,9

sulamispiste = 175°C

kiteytymispiste jäädytettäessä = 112°C

Saatu polymeeri pestiin vedellä 80°C:ssa edellä määritellyissä olosuhteissa. Pestyn polymeerin lujuusominaisuudet, mitattuina ruiskuvaletuista, stabiloiduista ja konditionoiduista näytteistä, annetaan seuraavassa esitettävissä taulukoissa.

#### Esimerkki 12

Kopolyamidin 6/6 Empol 1010 (80/20) valmistus.

Laitteistona oli 1 litran autoklaavi, joka oli varustettu:

- lämmönsiirtoväliaineella lämmittämisjärjestelmällä
- kierukkanauhahämmmentimellä (kierrosluku 10 - 75 kierr/min)
- tislaukskolonnilla
- järjestelmällä, jolla se voidaan saattaa typenpaineen alaiseksi
- piirillä, jolla haihtuneet tuotteet voidaan lauhduttaa ja ottaa talteen.

Autoklaaviin, joka oli lämmitetty 50°C:seen, panostettiin 300 g heksametyleenidiamiinin ja rasvahappodimeerin suolan liuosta, joka oli valmistettu 33,3 %:na veden ja kaprolaktaamin 50/50 seoksessa esimerkin 2 mukaisesti.

homogenoitiin 10 min (50 kierr/min) samalla lämmittäen massa 60°C:seen. Sitten lisättiin hämmmentäen 300 g kaprolaktaamia, homogenoitiin 10 minuuttia ja suoritettiin kolme puhdistusta tyypellä nostamalla paine 3 bariin ja päästämällä paine. Kolmannen puhdistuksen suorittamisen jälkeen typen syöttö asetettiin noin 2 litraksi tuntia kohti.

Hämmennetyn massan lämpötila korotettiin vähitellen 270°C:seen 90 minuutissa varmistaen säännöllinen tislauks kolonnilla (tislautuminen alkaa massan saavuttaessa 110°C).

Massaa homogenoitiin 270°C:ssa typpeä syöttäen 3 tuntia, jona aikana hämmennysnopeus vähitellen asetettiin arvoon 20 kierr/min. Typen syöttö pysäytettiin, samoin hämmennys. Autoklaavi saatettiin 5 barin typenpaineen alaiseksi ja polymeeri poistettiin. Polymeeri, joka suulakepuristui autoklaavista nauhan muotoisena, jäähdytettiin johtamalla se kylmän vesikylvyn läpi, rakeistettiin ja kuivatettiin.

Polymeeri oli heikosti läpikuultavaa ja sen ominaisuudet olivat seuraavat:

|                                 |             |
|---------------------------------|-------------|
| luontainen $\nu$                | = 1,06 dl/g |
| E %                             | = 5,9       |
| sulamispiste                    | = 206°C     |
| kiteytymispiste jäähdytettäessä | = 158°C     |
| valkoisuusaste                  | = 91 %      |

Saatu polymeeri pestiin vedellä 80°C:ssa edellä määritellyissä olosuhteissa. Pestyn polymeerin lujuusominaisuudet, mitattuina ruiskuvaletuista, stabiloiduista ja konditionoiduista näytteistä, on annettu jäljempänä esitettävissä taulukoissa.

#### Esimerkit 13 - 18

kopolyamidien 6/6 Empol 1010 valmistus.

Erilaisia kopolyamideja valmistettiin lähtien suolan 6 Empol 1010 liuoksista, jotka oli saatu esimerkeissä 1-6 selitetyillä menetelytavoilla, ja esimerkeissä 9-12 selitettyjen menetelmien kanssa analogisilla menetelmillä, Analogisilla menetelmillä tarkoitetaan menetelmiä, joissa lämpötilojen paineiden ohjelmoinnit ovat samantyyppiset, mutta panostukset ja tisle määrät on aseteltu valmistettavaksi tarkoitettujen polymeerien koostumuksen mukaan.

Saatujen polymeerien ominaisuudet on koottu seuraaviin taulukoihin.

Taulukko 1 esittää kopolymerien valmistusta koskevat ominaisuudet sekä polymeerien lämpöominaisuudet.

Taulukko 2 esittää kuivien kopolymerien lujuusominaisuudet EH O:ssa.

Taulukko 3 esittää Eh 50:ssa konditionoitujen kopolymerien lujuusominaisuudet.

Taulukko 4 esittää kopolymerien liuotinten kestokyvyt mitattuina liuotinten imeytymismäärinä ja kopolymerien lujuusominaisuudet niiden oltua upotettuina 21 vuorokautta kvseessä oleviin liuottimiin.

KOPOLYAMIDIEN 6/6 EMPOL 1010 OMINAISUUKSIA

TAULUKKO I

| Esi-<br>merkki<br>n:o                                | Kopolyamidin koostumus (%) |                | Valmistusmenetelmä                               |                                               |                                                            | Kopolyamidin ominaisuudet |                         |                                                 |          |
|------------------------------------------------------|----------------------------|----------------|--------------------------------------------------|-----------------------------------------------|------------------------------------------------------------|---------------------------|-------------------------|-------------------------------------------------|----------|
|                                                      | 6                          | 6 EMPOL 1010 I | ①<br>Suola<br>EMPOL 1010<br>esimerkis-<br>tä n:o | Polykon-<br>densaatio<br>esimerkis-<br>tä n:o | Paine<br>mm Hg poly-<br>kondensaa-<br>tion päät-<br>tyessä | Luont. v<br>dl/g          | Sulamis-<br>piste<br>°C | Kiteytymis-<br>piste jääh-<br>dytettäessä<br>°C | E %<br>② |
| 13                                                   | 95                         | 5              | 4                                                | 10                                            | 760                                                        | 1,18                      | 218                     | 178                                             | 0        |
| 14                                                   | 95                         | 5              | 1                                                | 10                                            | 60                                                         | 1,34                      | 214                     | 167                                             | 1,68     |
| 15                                                   | 90                         | 10             | 1                                                | 12                                            | 760                                                        | 1,12                      | 212,5                   | 168                                             | 0        |
| 10                                                   | 90                         | 10             | 1                                                | 10                                            | 18                                                         | 1,21                      | 213                     | 163                                             | 0,54     |
| 12                                                   | 80                         | 20             | 2                                                | 12                                            | 760                                                        | 1,11                      | 209                     | 160                                             | 0        |
| 16                                                   | 80                         | 20             | 6                                                | 9                                             | 70                                                         | 1,21                      | 205                     | 153                                             | 2,66     |
| 17                                                   | 70                         | 30             | 5                                                | 12                                            | 760                                                        | 1,02                      | 201                     | 148                                             | 0        |
| 9                                                    | 70                         | 30             | 1                                                | 9                                             | 40                                                         | 1,16                      | 199                     | 137                                             | 1,54     |
| 11                                                   | 50                         | 50             | 3                                                | 11                                            | 760                                                        | 1,02                      | 176                     | 104                                             | 0        |
| 18                                                   | 50                         | 50             | 2                                                | 12                                            | 40                                                         | 1,04                      | 174                     | 112                                             | 1,96     |
| RHONE-POULENC POLYMERES'in polyamidi 6 Technyl C 216 |                            |                |                                                  |                                               |                                                            | 1,12                      | 225                     | 173                                             | 0,7      |
| ATO Chimie'n Rilsan N                                |                            |                |                                                  |                                               |                                                            |                           | 162                     | 102                                             |          |

① Suola 6 Empol 1010 = heksametyleenidiamiinin ja Unilever Emery'n rasvahappodimeerin Empol 1010 suola

② E = 0 Polymeerit on pesty edellä määritellyissä olosuhteissa

Todetaan, että kopolyamidien luontaiset viskositeetit ovat analogiset teollisen polyamidin 6 kanssa

Polyamidien sulamispisteet pysyvät korkeina

## KOPOLYAMIDIEN 6/6 EMPOL 1010 OMINAISUUKSIA

## TAULUKKO 2

KUIVIEN POLYMEERIEN OMINAISUUDET E H O:ssa  
LUJUSOMINAISSUUDET

| Esi-<br>merkki<br>n:o | Tg °C | Shore-kovuus D | Taivutusmoduli      |                     | VETOLUJUUSARVOT                             |                                           | Murtovenymä<br>% |
|-----------------------|-------|----------------|---------------------|---------------------|---------------------------------------------|-------------------------------------------|------------------|
|                       |       |                | DaN/mm <sup>2</sup> | DaN/mm <sup>2</sup> | Murtorajan-<br>nitys<br>DaN/mm <sup>2</sup> | Murtojänni-<br>tys<br>DaN/mm <sup>2</sup> |                  |
| 13                    |       |                | 272 ± 5             |                     |                                             |                                           |                  |
| 14                    | 28    | 85 ± 0,5       | 160 ± 16            | 6,2 ± 0,2           |                                             | 6,7 ± 0,3                                 | 420 ± 60         |
| 15                    |       |                | 218 ± 12            |                     |                                             |                                           |                  |
| 10                    | 36    | 85 ± 0,5       | 200 ± 10            | 5,8 ± 0,1           |                                             | 6,9 ± 0,4                                 | 510 ± 70         |
| 12                    | 25    | 80 ± 0,6       | 142 ± 5             | 4,6 ± 0,1           |                                             | 7,35 ± 0,3                                | 590 ± 60         |
| 16                    |       | 80 ± 0,5       | 82 ± 9              | 3,8 ± 0,1           |                                             | 7,8 ± 0,1                                 | 570 ± 20         |
| 17                    | 21    | 76 ± 0,6       | 101 ± 6             | 3,9 ± 0,1           |                                             | 7,6 ± 0,5                                 | 660 ± 70         |
| 9                     | 16    | 78 ± 0,5       | 86 ± 7              | 3,7 ± 0,1           |                                             | 7,1 ± 0,4                                 | 590 ± 40         |
| 11                    | -3    | 69 ± 0,5       | 29,3 ± 1,2          | 2,65 ± 0,1          |                                             | 5,5 ± 0,3                                 | 670 ± 40         |
| 18                    | -4    | 70 ± 0,5       | 29,9 ± 2,4          | 2,25 ± 0,2          |                                             | 5,6 ± 0,4                                 | 620 ± 50         |
| POLYAMI-<br>DI 6      | 42    | 86 ± 0,5       | 290 ± 10            | 6,9 ± 0,1           |                                             | 6,5 ± 0,4                                 | 400 ± 50         |
| RILSAN N              | 3     | 68 ± 0,2       | 20 ± 2              | 1,8 ± 0,3           |                                             | 5,1 ± 0,5                                 | 600 ± 55         |

Arvot on annettu luotettavuusalueella, jonka todennäköisyys on 0,95

Huomautetaan, että taivutusmoduuleita, jotka edustavat taipuisuutta, voidaan säätää happodimeeripitoisuuden avulla, mutta murtoarvot pysyttelevät teollisten polyamidien arvojen tasolla.

\* DaN = 10N

## TAULUKKO 3

POLYMEERIEIEN OMINAISUUDET EH 50:ssä

| Esi-<br>merkki<br>n:o | Kosteuden<br>imeytyminen<br>% | Tg °C | Shore-kovuus D | LUJUUSARVOT                            |                                            |                                            | VETOLUJUUSARVOT                            |                  |                  |
|-----------------------|-------------------------------|-------|----------------|----------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|------------------|------------------|
|                       |                               |       |                | Taivutusmoduuli<br>DaN/mm <sup>2</sup> | Murtorajajänni-<br>tys DaN/mm <sup>2</sup> | Murtorajajänni-<br>tys DaN/mm <sup>2</sup> | Murtorajajänni-<br>tys DaN/mm <sup>2</sup> | Murtovenymä<br>% | Murtovenymä<br>% |
| 12                    | 1,57                          | - 9   | 70,1 ± 0,3     | 48,5 ± 2                               | 2,9 ± 0,2                                  | 7,3 ± 0,5                                  | 690 ± 60                                   |                  |                  |
| 17                    | 1,2                           | - 8   | 71 ± 0,5       | 38,8 ± 1,5                             | 3,1 ± 0,2                                  | 6,8 ± 0,45                                 | 710 ± 70                                   |                  |                  |
| 11                    | 0,42                          | -18   | 63,4 ± 0,4     | 25,6 ± 0,9                             | 1,7 ± 0,1                                  | 4,7 ± 0,5                                  | 610 ± 70                                   |                  |                  |
| POLYAMIDI 6           | 2,5                           | - 3   | 77 ± 0,2       | 125 ± 3                                | 5,0 ± 0,2                                  |                                            | 470 ± 20                                   |                  |                  |
| RILSAN N              | 0,66                          | - 9   | 63,2 ± 0,2     | 16 ± 0,5                               | 1,4 ± 0,05                                 | 4,5 ± 0,6                                  | 340 ± 40                                   |                  |                  |

Arvot on annettu luotettavuusalueella, jonka todennäköisyys on 0,95

KOPOLYAMIDIEN 6/6 EMPOL 1010 OMINAISUUKSIA

TAULUKKO 4

KUIVIEN KOPOLYAMIDIEN OMINAISUUKSIA NIIDEN OLTUA UPOTETTUNA 21 vrk LIUOTTIMIIN 25°C:ssa

| Esi-<br>merkki<br>n:o | HEKSAANI                       |  |                                                        |                                                |                       | TRIKLOORIETYLEENI     |  |                                                        |                                                |                       | TOLUEENI                       |  |                                                        |                                                |                       |
|-----------------------|--------------------------------|--|--------------------------------------------------------|------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|--|--------------------------------------------------------|------------------------------------------------|-----------------------|--------------------------------|--|--------------------------------------------------------|------------------------------------------------|-----------------------|
|                       | Liuot-                         |  | Vetolujuusarvot                                        |                                                |                       | Liuot-                |  | Vetolujuusarvot                                        |                                                |                       | Liuot-                         |  | Vetolujuusarvot                                        |                                                |                       |
|                       | timen<br>imey-<br>tyminen<br>% |  | Myötö-<br>raja<br>jänni-<br>tys<br>DaN/mm <sup>2</sup> | Murto-<br>jänni-<br>tys<br>DaN/mm <sup>2</sup> | Murto-<br>venymä<br>% | imey-<br>tyminen<br>% |  | Myötö-<br>raja<br>jänni-<br>tys<br>DaN/mm <sup>2</sup> | Murto-<br>jänni-<br>tys<br>DaN/mm <sup>2</sup> | Murto-<br>venymä<br>% | timen<br>imey-<br>tyminen<br>% |  | Myötö-<br>raja<br>jänni-<br>tys<br>DaN/mm <sup>2</sup> | Murto-<br>jänni-<br>tys<br>DaN/mm <sup>2</sup> | Murto-<br>venymä<br>% |
| 14                    | 0,6                            |  | 4,4±0,1                                                | 6,3±0,6                                        | 420±60                | 3,3                   |  | 3,6±0,2                                                | 7,4±0,3                                        | 540±70                | 0,9                            |  |                                                        |                                                |                       |
| 10                    | 0,55                           |  | 4,9±0,2                                                | 7,4±0,3                                        | 520±60                | 6,5                   |  | 2,6±0,1                                                | 7,7±0,4                                        | 750±50                | 1,4                            |  |                                                        |                                                |                       |
| 12                    | 0,3                            |  | 4,2±0,2                                                | 8,2±0,5                                        | 600±70                | 15,6                  |  | 2,4±0,2                                                | 6,3±0,4                                        | 670±60                | 3,1                            |  | 3,2±0,2                                                | 7,0±0,2                                        | 580±70                |
| 16                    | 1,2                            |  | 2,9±0,3                                                | 8,5±1                                          | 750±70                | 18,5                  |  | 2,0±0,2                                                | 6,7±0,6                                        | 640±70                | 6,4                            |  |                                                        |                                                |                       |
| 17                    | 0,7                            |  | 3,5±0,1                                                | 7,7±0,6                                        | 680±40                | 23                    |  | 1,9±0,05                                               | 4,5±0,3                                        | 590±60                | 5,6                            |  | 2,2±0,2                                                | 5,6±0,5                                        | 670±70                |
| 9                     | 1,55                           |  | 3,1±0,3                                                | 6,5±0,6                                        | 530±70                | 29                    |  | 1,45±0,15                                              | 5,4±0,3                                        | 760±70                | 9,7                            |  |                                                        |                                                |                       |
| 11                    | 5,7                            |  | 1,75±0,2                                               | 4,1±0,3                                        | 640±70                | 33,1                  |  | 1,2±0,05                                               | 2,5±0,2                                        | 450±60                | 12,6                           |  | 1,4±0,1                                                | 3,1±0,1                                        | 610±40                |
| 18                    | 5,7                            |  | 1,5±0,15                                               | 4,6±0,4                                        | 660±50                | 38,5                  |  | 1,1±0,1                                                | 2,7±0,2                                        | 450±50                | 13,3                           |  |                                                        |                                                |                       |
| POLYAMIDI 6           | 0,75                           |  | 5,9±0,4                                                | 7,6±1                                          | 470±80                | 2,05                  |  | 4,45±0,6                                               | 7,8±1,2                                        | 550±80                | 1,3                            |  |                                                        |                                                |                       |
| RILSAN N              | 4,2                            |  | 1,25±0,07                                              | 4,0±0,3                                        | 630±60                | 43                    |  | 0,8±0,03                                               | 1,9±0,2                                        | 500±70                | 15,6                           |  | 0,9±0,03                                               | 2,5±0,03                                       | 540±50                |

Arvot on annettu luotettavuusalueella, jonka todennäköisyys on 0,95

Todetaan, että näillä kopolyamideilla on varsin tyydyttävä liuotinten vastustuskyky, parempi kuin Rilsan N:n ja eräillä niistä jopa teollisen polyamidin 6 luokkaa.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä taipuisien, olennaisesti lineaaristen, kaprolaktaamiin, rasvahappodimeereihin ja heksametyleenidiamiiniin pohjautuvien kopolyamidien valmistamiseksi, joiden kopolyamidien vetomurtolujuus on yli  $5 \text{ DaN/mm}^2$  kaprolaktaamin määrän ollessa 40-95 % käytettyjen reaktioaineiden kokonaispainosta, t u n n e t t u yhtäältä siitä, että käytetään rasvahappodimeeriä, jonka monofunktionaalisen hapon pitoisuus on alle 0,5 paino-% ja mieluiten alle 0,1 paino-% ja jonka yli 2-funktionaalisen hapon pitoisuus on pienempi kuin 5 paino-%, ja jodiluku pienempi kuin 30, ja toisaalta siitä, että käytetään rasvahappodimeerin ja heksametyleenidiamiinin suolaa, joka on saatu liukoisena vesi-alkoholi-liuottimein, joissa on vähemmän kuin viisi hiiliatomia tai vesi-kaprolaktaami-liuottimein tai kaprolaktaamiin, jonka suolan stökiometria on säädetty pH-mittauksen avulla, joka suoritetaan vesi-alkoholi- tai vesi-dioli- tai vesi-kaprolaktaami-liuottimessa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että happodimeeri olennaisesti koostuu tyydytetystä 18 hiiliatomia sisältävän rasvahapon dimeeristä.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että happodimeerin suola on saatu väkevänä, noin 30-70 % kuiva-ainetta sisältävänä liuoksena noin  $25^{\circ}\text{C}$  lämpötilassa vettä ja kaprolaktaamia käsittävässä liuotinseoksessa, joka sisältää 40-90 paino-% ja mieluiten 50-80 paino-% vettä.

4. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että happodimeerin suola on saatu väkevänä, noin 30-70 % kuiva-ainetta sisältävänä liuoksena noin  $25^{\circ}\text{C}$  lämpötilassa vettä ja 1-4 hiiliatomia sisältävää alkoholia käsittävässä liuotinseoksessa, jonka vesipitoisuus on 30-60 paino-% ja isopropanolipitoisuus 50-90 paino-%.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetään veden ja metanolin seosta, jonka vesipitoisuus on 40-50 paino-%.

6. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetään veden ja isopropanolin seosta, jonka vesipitoisuus on 25-75 paino-%.

7. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siittä, että happodimeerin suola on saatu sulassa kaprolaktaamissa liuoksena, jonka väkevyyys on 5-95 paino-%.
8. Jonkin patenttivaatimuksen 1-7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siittä, että käytetyn happosuolan koostumus säädetään tarkasti stökiömetriseksi, mainitun suolan liuoksen, jonka kuivapitoisuus on 5-50 % ja mieluummin 5-20 %, pH-arvojen perusteella, bi-näärissä tai ternäärissä liuotinseoksessa, joka perustuu veteen ja alkoholiin, dioliin tai kaprolaktaamiin.
9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siittä, että pH:n määrittäminen suoritetaan vesi-alkoholi-liuoksesta, joka sisältää 30-55 %, mieluummin 45-55 paino-% etanolia.
10. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siittä, että pH-määrittäminen suoritetaan vesi-isopropanoli-liuoksessa, jonka isopropanolipitoisuus on 15-85 %, mieluummin 40-80 paino-%.
11. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siittä, että pH-määrittäminen suoritetaan vesi-butanoli-liuoksessa, jonka butanolipitoisuus on 50-90 %, mieluummin 70-80 paino-%.
12. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siittä, että pH-määrittäminen suoritetaan vesi-etyleeniglykoli-liuoksesta, jonka etyleeniglykolipitoisuus on 25-80 %, mieluummin 40-70 paino-%.
13. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siittä, että pH-määrittäminen suoritetaan vesi-kaprolaktaami-liuoksesta, jonka kaprolaktaamipitoisuus on 10-50 %, mieluummin 20-40 paino-%.

65626

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av böjliga, väsentligen lineära kopolyamider baserade på kaprolaktam, fettsyradimerer och hexametylendiamin, vilka kopolyamidens dragbrotthållfasthet är över  $5 \text{ DaN/mm}^2$ , varvid mängden kaprolaktam är 40-95 % av totalvikten av de använda reaktionskomponenterna, k ä n n e t e c k n a t av att man å ena sidan använder en fettsyradimer med en halt av en monofunktionell syra som är lägre än 0,5 vikt-% och företrädesvis lägre än 0,1 vikt-% och en halt av en över 2-funktionell syra som är lägre än 5 vikt-%, och ett jodtal som är lägre än 30, och att man å andra sidan använder ett salt av fettsyradimeren och hexametylendiaminen som erhållits i form av en lösning i vatten-alkohol-lösningsmedel med mindre än fem kolatomer eller i vatten-kaprolaktam-lösningsmedel eller i kaprolaktam, vilket salts stökiometri har reglerats med hjälp av en pH-mätning som utförs i ett lösningsmedel av vatten-alkohol eller vatten-diol eller vatten-kaprolaktam.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att syradimeren utgörs väsentligen av en mättad dimer av en fettsyra med 18 kolatomer.

3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t av att saltet av syradimeren har erhållits som en koncentrerad lösning innehållande cirka 30-70 procent torrsubstans vid en temperatur av cirka  $25^{\circ}\text{C}$  i en lösningsmedelsblandning av vatten och kaprolaktam innehållande 40-90 vikt-% och företrädesvis 50-80 vikt-% vatten.

4. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t av att saltet av syradimeren har erhållits som en koncentrerad lösning innehållande cirka 30-70 % torrsubstans vid en temperatur av cirka  $25^{\circ}\text{C}$  i en lösningsmedelsblandning av vatten och en alkohol med 1-4 kolatomer, vars vattenhalt är 30-60 vikt-% och isopropanolhalt 50-90 vikt-%.

5. Förfarande enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k n a t av att man använder en blandning av vatten och metanol med en vattenhalt av 40-50 vikt-%.

6. Förfarande enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k n a t av att man använder en blandning av vatten och isopropanol med en vattenhalt av 25-75 vikt-%.
7. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t av att saltet av syradimeren har erhållits i smält kaprolaktam som en lösning, vars koncentration är 5-95 vikt-%.
8. Förfarande enligt något av patentkraven 1-7, k ä n n e t e c k n a t av att sammansättningen för det använda syrasaltet regleras noggrant till det stökiometriska på basen av pH-värdena för en lösning av nämnda salt, vars torrsustanshalt är 5-50 % och företrädesvis 5-20 % i en binär eller ternär lösningsmedelsblandning, som baserar sig på vatten och alkohol, diol eller kaprolaktam.
9. Förfarande enligt patentkravet 8, k ä n n e t e c k n a t av att pH-bestämningen utförs i en vatten-alkohol-lösning innehållande 30-55 %, företrädesvis 45-55 vikt-% etanol.
10. Förfarande enligt patentkravet 8, k ä n n e t e c k n a t av att pH-bestämningen utförs i en vatten-isopropanol-lösning, vars isopropanolhalt är 15-85 %, företrädesvis 40-80 vikt-%
11. Förfarande enligt patentkravet 8, k ä n n e t e c k n a t av att pH-bestämningen utförs i en vatten-butanol-lösning, vars butanolhalt är 50-90 %, företrädesvis 70-80 vikt-%.
12. Förfarande enligt patentkravet 8, k ä n n e t e c k n a t av att pH-bestämningen utförs i en vatten-etylenglykol-lösning, vars etylenglykolhalt är 25-80 %, företrädesvis 40-70 vikt-%.
13. Förfarande enligt patentkravet 8, k ä n n e t e c k n a t av att pH-bestämningen utförs i en vatten-kaprolaktam-lösning, vars kaprolaktamhalt är 10-50 %, företrädesvis 20-40 vikt-%.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Iso-Britannia-Storbritannien(GB)  
1 000 216 (C 08 g). Saksan Liittotasavalta-Förbundsrepubliken Tyskland(DE)  
1 520 937 (C 09 J 3/16), 2 406 491 (D 01 d 5/22). USA(US) 3 639 313  
(C 08 g 20/20), 3 240 732 (260-18).