



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 3134/84

(51) Int.Cl.⁵ **C 08 G 69/40**

(22) Indleveringsdag: 27 jun 1984

(41) Alm. tilgængelig: 29 dec 1984

(44) Fremlagt: 25 feb 1991

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 28 jun 1983 FR 8310939

(71) Ansøger: *Rhône-Poulenc Specialites Chimiques; "Les Miroirs" 18, Avenue d'Alsace; 92400 Courbevoie, FR

(72) Opfinder: Jean *Coquard; FR, Jean *Goletto; FR

(74) Fuldmægtig: Hofman-Bang & Boutard A/S

(54) **Copolyetheramider med blokstruktur til teknisk anvendelse, med god smidighed ved lav temperatur og med en viskositet i smeltet tilstand på mindst 50 Pa x s**

(56) Fremdragne publikationer

DK ans. nr. 4789/78 (DK pat. nr. 148118)
US pat. nr. 4356300

(57) Sammendrag:

3134-84

Homogene copolyetheramider med blokstruktur og god smidighed ved lave temperaturer og med smeltepunkt eller blødgøringspunkt på mindst 170°C, glasovergangstemperatur ved EHO på højst -5°C og viskositet i smeltet tilstand på mindst 500 poise fremstilles ved polykondensation af en blanding bestående af en lactam og et salt af en dimer fedtsyre og en polyoxyalkylendiamin, idet dette salt foreligger i form af en opløsning i et passende opløsningsmiddel, og idet stækiometrien sikres meget nøje ved pH-måling og påfølgende justering, samtidigt med, at der ved polykondensationen forefindes en mindre mængde af en stærk organisk eller uorganisk syre.
Copolyetheramiderne finder anvendelse inden for den mekaniske industri, byggeindustrien, automobilindustrien og ved fremstillingen af elektriske husholdningsmaskiner.

Den foreliggende opfindelse angår copolyetheramider til teknisk anvendelse med god smidighed ved lave temperaturer og med en viskositet i smeltet tilstand på mindst 50 Pa x s. Opfindelsen angår hidtil ukendte homogene
5 copolyetheramider med blokstruktur, som især udviser en forhøjet krystallisationsgrad, således at de er i besiddelse af høje smeltepunkter og gode termomekaniske egenskaber, samt en så lav glasovergangstemperatur som muligt, hvorved de er i besiddelse af en betydelig
10 elasticitet og smidighed ved temperaturer så lave som ned til eller lavere end -20°C . Forbindelserne udviser yderligere en høj viskositet i smeltet tilstand, hvilket gør dem egnede til bekvem anvendelse inden for sprøjtestøbning og ekstrudering.

15 Man har tidligere i USA patentskrift nr. 4 218 351 omtalt termoplastiske elastomere bestående af copolyetheramider. Der omtales i denne kendte teknik en almen familie af copolyetheramider, som opnås ved direkte reaktion mellem
20 tre typer af komponenter, som hver besidder funktionelle grupper, der er i stand til at deltage i en reaktion, som fører til dannelsen af amidgrupper. Den første komponent (i) er udvalgt inden for den gruppe, som udgøres af kortkædede dicarboxylsyrer, kortkædede diaminer, kortkædede lactamer, kortkædede aminosyrer samt indbyrdes blanding af to eller mere end to af disse forbindelser; den
25 anden komponent (ii) er en dimer fedtsyre eller et amino-derivat af en dimer fedtsyrer; den tredje komponent (iii) er en polyoxyalkylendiamin eller en polyoxyalkylendicarboxylsyre. Man udvælger de komponenter, som indgår i reaktionen, på en sådan måde, at de tilfører reaktionsmediet stort set ækvivalente mængder af grupperne NH_2 og COOH . Man bemærker sig ved læsningen af eksemplerne i ovennævnte patentskrift, at de copolyetheramider, der faktisk
30 er blevet fremstillet, i hovedsagen er opnået ved reaktion (i) mellem en blanding af en kortkædet dicarboxylsyre og en kortkædet diamin eller en blanding af en lac-

tam og en kortkædet dicarboxylsyre eller en kortkædet diamin med en reaktionskomponent af typen (ii) og en reaktionskomponent af typen (iii). De således fremstillede copolyetheramider udviser interessante egenskaber, især smidighed ved lave temperaturer, hvilket fører til de anførte gode værdier for kærslagstyrke. Produkternes lave viskositet i smeltet tilstand, som i almindelighed er mindre 10 Pa x s ved 232 °C, gør det imidlertid kun muligt at anvende dem som klæbemidler. Der foreligger således inden for områderne støbning og ekstrudering af plastmaterialer et behov for produkter, som har tilstrækkelig høj viskositet i smeltet tilstand, til at de kan sprøjtestøbes eller ekstruderes på bekvem måde. I den kendte teknik har man ikke fundet omtalt midler, som gør det muligt ud fra reaktionsblandinger i overensstemmelse med opløsningerne i ovennævnte amerikanske patentskrift at opnå copolyetheramider med en tilstrækkelig høj viskositet i smeltet tilstand til at kunne anvendes som tekniske plastmaterialer.

20

Fra USA patentskrift nr. 4 356 300 kendes copolyetheramider (beskrevet som polyetherpolyamid-copolymerer), der er polykondensationsprodukter af en diamin med en særlig konfiguration, en dicarboxylsyre i ækvivalent mængde og en polyamid-komponent.

25

Disse copolyetheramider opnår ikke en viskositet i smeltet tilstand på 50 Pa x s eller derover, således som det er tilfældet med copolyetheramider ifølge den foreliggende opfindelse.

30

Man har nu fundet, og dette er genstanden for den foreliggende opfindelse, copolyetheramider med blokstruktur, som især har høje smeltepunkter, betydelig smidighed og elasticitet ved så lave temperaturer, som lig med eller mindre end -20 °C, samt en høj viskositet i smeltet tilstand.

35

Den foreliggende opfindelse angår mere specifikt homogene copolyetheramider med blokstruktur omfattende amidblokke og etherblokke havende et smeltepunkt eller blødgøringspunkt mindst lig med 170°C , en glasovergangstemperatur målt ved EH 0 højst lig med -5°C og en viskositet i smeltet tilstand målt ved fastlagte betingelser mindst lig med $50 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, og disse copolyetheramider er ejendommelige derved, at de er opnået ved fremgangsmåde af den krav 1's kendetegnede del anførte art.

Viskositeten i smeltet tilstand måles ved 230°C og under en forskydningsgradient på 10 s^{-1} under anvendelse af et reometer af fabrikatet "Davenport", når det drejer sig om copolyetheramider, der er opnået ud fra lactamer indeholdende 6-12 carbonatomer. Når det drejer sig om copolyetheramider, der er opnået ud fra lactamer indeholdende 4-5 carbonatomer, måles viskositeten i smeltet tilstand som angivet, men dog ved 260°C .

Man kan til belysning af de lactamer, som kan egne sig til at blive anvendt i forbindelse med den foreliggende opfindelse, nævne: γ -butyrolactam, δ -amylolactam, ϵ -caprolactam, enantholactam, capryllactam, 2-azacycloundecanon, 2-azacyclododecanon og lauro lactam. Den lactam, som man fortrinsvis anvender, er ϵ -caprolactam. Den anvendte reaktionskomponent har således de samme karakteristika som svarende til den reaktionskomponent, der anvendes ved den industrielle fremstilling af polycaprolactam eller nylon 6.

De anvendte dimere syrer er opnået ved polymerisation af forbindelser, som består af 80%-100 vægt-% fedtsyre(r) indeholdende 16-20 carbonatomer og 20%-0 vægt-% fedtsyre(r) indeholdende 8-15 carbonatomer og/eller 21-24 carbonatomer. Ved udtrykket monomere fedtsyrer ønsker man her at betegne lineære eller forgrenede, mættede eller umættede, alifatiske monocarboxylsyrer.

Blandt de ligekædede eller forgrenede, mættede monomere fedtsyrer kan man nævne caprylsyre, pelargonsyre, caprinsyre, laurinsyre, myristinsyre, palmitinsyre og isopalmitinsyre, stearinsyre, arachidonsyre, behensyre og lignocerinsyre.

Blandt de monomere ligekædede eller forgrenede fedtsyrer med 1 eller flere ethyleniske umættetheder kan man nævne: 3-octenoensyre, 11-dodecennoensyre, oliesyre, laurolsyre, myristolsyre, palmitolsyre, gadolensyre, cetolsyre, linolsyre, linolensyre, eicosatetranenoensyre og chaulmoo-grasyre. Visse syrer med acetylenisk umættethed kan ligeledes føre til polymere syrer, men de foreligger ikke på særlig interessant måde i naturlig tilstand, og af denne årsag er deres økonomiske interesse meget lille.

De polymere fedtsyrer, som er opnået ved polymerisation i varm tilstand, eventuelt i nærvær af katalysatorer, såsom peroxider eller Lewis-syrer, kan fraktioneres, f.eks. ved den klassiske fremgangsmåde ved destillation under vakuum eller ved opløsningsmiddelekstraktion. Man kan ligeledes hydrogenere dem for at reducere deres indhold af umættethed og derved reducere deres farve.

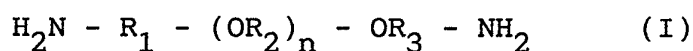
De ved den foreliggende opfindelse fortrinsvis anvendte dimere syrer er fraktionerede, polymere fedtsyrer, hvori fraktionen af dibasiske syrer er større end 94 vægt-%, fraktionen af monobasiske syrer er mindre end 1 vægt-%, særligt foretrukket mindre end eller lig med 0,5 vægt-%, og fraktionen af syrer med mere end to syregrupper er mindre end 5 vægt-%, mest foretrukket mindre end eller lig med 3 vægt-%.

De ganske særligt foretrukne anvendte dimere fedtsyrer er sådanne forbindelser, som opnås ved fraktionering (førende til fraktioner som ovenfor anført) af polymere fedtsyrer, som yderligere har undergået en hydrogenering.

De dimere fedtsyrer, der egner sig ganske særligt godt, er sådanne forbindelser, som er opnået ved fraktionering af en hydrogeneret blanding, som stammer fra den katalyserede polymerisation af fedtsyre(r) indeholdende 18 carbonatomer. I denne sammenhæng er de ganske særligt foretrukne udgangsforbindelser for fremstillingen af de polymere fedtsyrer oliesyre, linolsyre og linolensyre taget enkeltvis eller to og to fortrinsvis i form af en ternær blanding, hvilket skyldes, at de let lader sig fremskaffe, og at de relativt let polymeriseres.

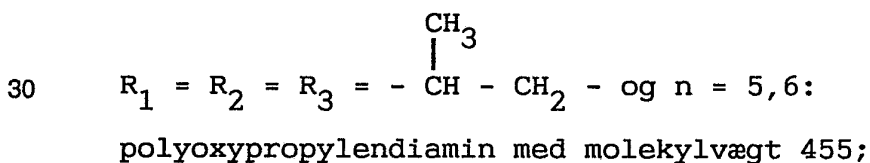
De andre reaktionskomponenter, der anvendes ved den foreliggende opfindelse, består af polyoxyalkylendiaminer. Disse forbindelser kan gengives ved den almene formel:

15



hvor symbolerne R_1 , R_2 og R_3 , som kan være identiske eller forskellige, betegner lineære eller forgrenede, divalente, mættede alifatiske grupper indeholdende 1-10 carbonatomer, og hvor symbolet n er et tal, som er fastlagt på en sådan måde, at der frembringes en molekylvægt på 100-10 000, fortrinsvis 300-5 000.

Man kan f.eks. til belysning af polyoxyalkylendiaminer, der egner sig godt, nævne forbindelserne med formlen (I), hvor:



35

$$R_1 = R_2 = R_3 = - \overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{CH}_2 - \text{og } n = 33,3:$$
 polyoxypropylendiamin med molekylvægt 2065;

5

$$R_1 = R_3 = - \overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{CH}_2 -, \quad R_2 = - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{og } n = 50,2:$$
 polyoxyethylendiamin med molekylvægt 2355;

10

$$R_1 = R_3 = - \overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{CH}_2 -, \quad R_2 = - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$$
 og $n = 34:$
 polyoxytetramethylendiamin med molekylvægt 2585.

15

Det er naturligvis muligt at anvende en blanding af to
 eller flere polyoxyalkylendiaminer.

20

Fremgangsmåden til fremstilling af copolyetheramider
 ifølge den foreliggende opfindelse består i, at man i et
 første trin fremstiller en opløsning i et passende opløs-
 ningsmedium af et salt af den dimere fedtsyre og polyoxy-
 alkylendiaminen, på hvilken man kontrollerer og justerer
 støkiometrien under anvendelse af pH-målinger, før man
 sætter det ind i polykondensations-reaktionen med lactam-
 en i nærvær af det sure additiv.

25

30

Opløsningsmediet for det pågældende salt kan, som det er
 nævnt ovenfor, være sammensat af en blanding af vand og
 alkohol (a), af en blanding af vand og alkohol og lactam
 (b), af smeltet lactam (c) eller også, når den valgte
 lactam er opløselig i vand, af en blanding af vand og

35

lactam (d). Den lactam, som kan anvendes, er så med fordel den samme, som den lactam, der er valgt som reaktionskomponentet ved polykondensationen. Med hensyn til vandindholdet i opløsningsmidlerne (a) og (d) og saltkoncentrationen i medierne (a), (c) og (d) skal der henvises til de anvisninger, som er anført af opfinderen i fransk patentskrift nr. 2 407 227 på siderne 2 og 3, idet denne opfindelse dog angår en fremgangsmåde til fremstilling af copolyamider baseret på caprolactam, dimere fedtsyrer og hexamethylendiamin, hvorved støkiometrien reguleres på basis af pH-målinger under særlige betingelser, som nærmere beskrevet i det følgende. Det skal bemærkes, at små variationer i forhold til det, som er anført i denne kendte teknik, kan intervenere med hensyn til definitionen af de rammer, mellem hvilke værdierne for vandindholdet i opløsningsmiddelmedierne og saltkoncentrationen befinder sig; der skal tages hensyn til disse små variationer, fordi på den ene side i den foreliggende opfindelse det pågældende salt er fremstillet ud fra polyoxyalkylen-diamin, medens saltet i den pågældende kendte teknik er fremstillet ud fra hexamethylendiamin, og fordi man på den anden side, i det her foreliggende tilfælde, kan anvende en lactam forskellig fra caprolactam, som er forudsat i den pågældende reference. Fagmanden vil imidlertid kunne fastlægge disse små variationer ved hjælp af simple forsøg, der umiddelbart står til rådighed. Med hensyn til opløsningsmediet (b), er dets sammensætning, skønt det ikke er blevet omtalt i det ovennævnte franske patentskrift, ligeledes let at fastlægge under hensyntagen til, hvad der kan udledes fra dette skrift.

Med hensyn til den måde, hvorpå man kan indregulere støkiometrien af saltopløsningerne, skal der ligeledes henvises til det, der er kendt fra fransk patentskrift nr. 2 407 227, der svarer til dansk patent nr. 148 118.

De opløsningsmiddelblandinger, som er foretrukket, og som skal tjene til at fortynde saltopløsningsen med henblik på at kunne gennemføre målingerne af pH, er, som det er anført i dette skrift, binære blandinger, såsom f.eks. 5 blandinger af vand og alkohol, af vand og diol eller af vand og lactam (vandopløseligt); men det er ligeledes muligt at anvende ternære blandinger, såsom f.eks. blandinger af vand alkohol og lactam eller af vand, diol og lactam, især i det tilfælde, hvor den valgte lactam er uopløselig i vand. Med hensyn til sammensætningen af de fortyndingsblandinger, som lader sig anvende, er denne den 10 samme, som er angivet i den pågældende kendte teknik, idet der eventuelt kan forekomme små variationer, som vedrører definitionen af de grænser, mellem hvilke de respektive bestanddele i de pågældende fortyndingsblandinger befinder sig, idet disse små variationer, som ovenfor 15 indikeret, er knyttet til anvendelsen af et salt af en afvigende art, samt eventuelt anvendelsen af en anden lactam, en caprolactam, og idet de let kan fastlægges af fagmanden under anvendelse af simple forsøg. 20

Når den anvendte reaktionskomponent af lactam-typen er ϵ -caprolactam, hvilket som ovenfor anført svarer til en foretrukken udførelsesform for den foreliggende opfindelse, består et opløsningsmedium, som særligt anbefales 25 til gennemførelsen af opløsningen af saltet af den dimere fedtsyre og polyoxyalkylendiaminen af blandinger af vand og ϵ -caprolactam med et vandindhold på mellem 40 og 80 vægt-%. Med hensyn til pH-bestemmelsen i saltopløsningsen, gennemføres denne på en særlig foretrukken måde i blandinger med vand og isopropanol som fortyndingsmiddel og 30 med et vandindhold på mellem 20 og 60 vægt-%.

Man blander saltopløsningsen, hvis støkiometri er blevet 35 omhyggeligt kontrolleret og justeret, med en passende mængde lactam og med en lille mængde af en stærk syre, hvorpå man går videre med polykondensationen af de for-

skellige anvendte monomere (lactam, dimer syre og diamin med en etherbro i saltform).

Man kan som eksempler på egnede stærke syrer nævne:
5 blandt de uorganiske oxysyrer svovlsyrting, svovlsyre, hypophosphorsyrting, orthophorsyre eller pyrophosphorsyre; blandt de organiske oxysyrer oranosulfonsyrer, især methansulfonsyre, paratoluensulfonsyre eller naphthalen-sulfonsyre eller oraganophosphorsyre, især monoalkyl-
10 eller monoarylphoshoniumsyrer, såsom methylphosphoniumsyre eller benzenphosphoniumsyre.

Man foretrækker som den stærke syre at anvende syrer afledt af phosphor, især hypophosphorsyrting, phosphor-syrting, orthophosphorsyre, pyrophosphorsyre, methylphosphoniumsyre eller benzenphosphorsyre.
15

Mængderne af stærk syre udtrykt som vægtprocentandel i forhold til slutproduktet af copolyetheramid er i almindelighed mellem 0,01 og 1%, fortrinsvis mellem 0,01 og 0,5%.
20

Polykondensationen mellem de forskellige anvendte monomere gennemføres først ved, at man progressivt bringer reaktionsblandingsens temperatur op på mellem 130 °C og 280 °C, idet man arbejder under atmosfæretryk, og idet man sikrer en regelmæssig afdestillation af det ved polykondensationen opståede vand såvel som eventuelt vand og alkohol, som indgår i sammensætningen af opløsningsmediet for saltet. Polykondensationen fortsættes, idet man efter afdestillationen opretholder den smeltede masse på den ovenfor nævnte temperaturer i et tidsrum, som kan variere fra ca. 15 minutter til ca. 2 timer. Polykondensationen gennemføres, idet man derpå etablerer et reduceret tryk, således at man progressivt når ned på en værdi lavere end 200×10^2 Pa, og idet man holder polykondensationsmediet ved de ovennævnte temperaturer i en
25
30
35

tid, som kan variere fra ca. 15 minutter til ca. 2 timer. Dette sidste reaktionstrin under reduceret tryk har den fordel, at den gør det muligt at fjerne en stor del af de ikke-polykondenserede monomere.

5

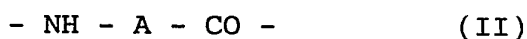
Copolyetheramiderne ifølge den foreliggende opfindelse kan selvfølgelig modificeres ved tilsætning, f.eks. i deres fremstillingsmedium, af et eller flere additiver, såsom især: stabilisatorer og inhibitorer for oxidationsnedbrydningen under indflydelse af ultraviolet lys, af lys eller af varme; smøremidler; farvegivende midler; kimdannende midler: anti-skumningsmidler etc.

10

Ved copolyetheramiderne ifølge den foreliggende opfindelse tilføres krystallisationsgraden og som følge heraf kohæsionen og muligheden for at opnå høje smeltepunkter og gode termomekaniske egenskaber i hovedsagen ved amidblokkene. Ved udtrykket amidblok forstås kædeelementet af segmenter med formlen (II), som er afledt af den anvendte lactam ved åbning af ringen:

15

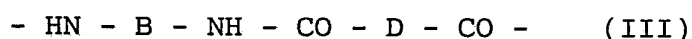
20



hvor A betegner lactamens carbonhydridkæde. Muligheden for at opnå en glasovergangstemperatur T_g så lav som mulig og som følge deraf evnen til at opnå en betydelig smidighed og elasticitet tilføres i hovedsagen ved etherblokken. Ved en etherblok forstås man kædesekvensen af segmenter med formlen (III), som stammer fra kondensationen af et polyoxyalkylendiaminmolekyle med et dimert fedtsyremolekyle:

25

30



hvor B og D betegner organiske grupper, som forbinder de funktionelle grupper i polyoxyalkylendiaminen og fedtsyren.

35

Idet man modificerer de indbyrdes mængdeforhold mellem amidblokkene og etherblokkene i slutproduktet copolyetheramid, kan man inden for brede rammer variere smidigheden og elasticiteten af den således opnåede polymere.

5 Man vil kunne finde et godt kompromis med hensyn til krystallisationsgrad, smidighed og elasticitet ved vægtandele af amidblokke i polymer-slutproduktet på mellem 15 og 85%, fortrinsvis mellem 40 og 60%, og med vægtandele af etherblokke på mellem 85 og 15%, fortrinsvis mellem 60 og

10 40%. De mængder reaktionskomponenter, der tages i brug (lactam og dimer fedtsyresalt og polyoxyalkylendiamin), er naturligvis bestemt på en sådan måde, at man opnår et copolyetheramid, som udviser tilsvarende vægtmængdeandele af amidblokke og etherblokke. Man skal ved beregningen af

15 disse vægtforhold tage i betragtning, at amidblokkene afledes direkte af lactamen som udgangsforbindelse, og at etherblokkene afledes af saltet af dimer fedtsyre og af diamin med etherbroer, som indgår gennem tabet af to molekyler vand.

20 Man har nu på fuldstændig uventet måde fundet, at man for på en gang at kunne opnå et godt kompromis, som ovenfor omtalt, og høje viskositeter i smeltet tilstand, nødvendigvis gennemfører polykondensationen i nærvær af et surt

25 additiv, således som det er defineret ovenfor i denne beskrivelse.

De således opnåede copolyetheramider udviser en god termomekanisk modstandsdygtighed på grund af deres høje

30 smeltepunkter, der kan strække sig fra 170 °C til ca. 240 °C. De har en Tg målt ved EH 0, det vil sige relativ fugtighed på 0, som kan nå ned på værdier lavere end -50 °C, hvilket bibringer dem en smidighed og en elasticitet (som kan reguleres under ændring af mængdeandelene af ether-

35 blokke), som kan opretholdes ved temperaturer, der er så lave som temperaturerne mellem -20 °C og -40 °C. Deres høje viskositet i smeltet tilstand, som måles under de

ovenfor definerede betingelser, og som strækker sig fra 50 Pa x s til 500 Pa x s eller endnu højere, gør dem ligeledes særdeles velegnede til sprøjtestøbning og til ekstrudering, hvilket også er tilfældet med de mekaniske

5 egenskaber med hensyn til høj trækbrudsstyrke. Derover har man konstateret, at de således opnåede copolyether-amider udviser god modstandsdygtighed over for vand. Eftersom de er fuldstændig homogene, udviser de ligeledes gode transparansegenskaber. Man kan forudse forskellige

10 anvendelser, hvor der gøres brug af disse copolyether-amiders specifikke egenskaber, inden for så forskellige områder, som de mekaniske industrier, bygningsindustrien, atombilindustrien og fremstilling af elektriske husholdningsapparater.

15 De efterfølgende eksempler belyser, hvorledes den foreliggende opfindelse kan iværksættes.

I disse eksempler gennemføres et vist antal kontrolmålinger. Tilsvarende måles forskellige egenskaber. I det

20 efterfølgende er anført de fremgangsmåder og/eller de normer ifølge hvilke disse kontrolmålinger og målinger er gennemført.

25 Bestemmelse af pH i saltopløsninger:

Målingerne af pH gennemføres ved 20 °C ved hjælp af et pH-meter af fabrikatet "Radiometer" PHM 62, som er opdelt

30 i hundrededel pH-enheder.

Mikrokalorimetrisk analyse:

Man karakteriserer de polymere ved deres smeltekaraktistika, såsom den endoterme varmetoning ved smeltning Ef

35 og den exoterme varmetoning ved krysallisation Ec.

Disse bestemmelser gennemføres på prøve, som underkastes temperaturvariationer såvel med stigende temperatur som med aftagende temperater med hastigheden 10 °C/minut. På denne måde opnår man en differential mikrok calorimetrisk kurve, på hvilken man kan fastlægge smeltepunktet (T_f) og krystallisationstemperaturen eller afkølingstemperaturen (T_c).

Glasovergang:

Glasovergangstemperaturen (T_g) svarer til det voldsomme fald i forskydningsmodulet som funktion af temperaturen. det lader sig bestemme på den grafiske afbildning, som viser variationen af funktionsmodulet som funktion af temperaturen, variationer, der måles ved termomekanisk analyse under anvendelse af et automatisk torsionspendul.

Forskydningsmodul ved torsion:

Dette bestemmes ved to temperaturer: ved -20 °C og ved +20 °C med et automatisk torsionspendul og med en frekvens i størrelsesordenen 1 Hertz samt i overensstemmelse med ISO-normen R 537. Prøvestykkerne konditioneres ved EH 0, hvilket vil sige, at de anbringes i en dessikator over silicagel og tørres 24 timer ved omgivelsernes temperatur under et tryk på $0,66 - 1,33 \times 10^2$ Pa, før man udfører målingerne. De opnåede resultater udtrykkes i MPa.

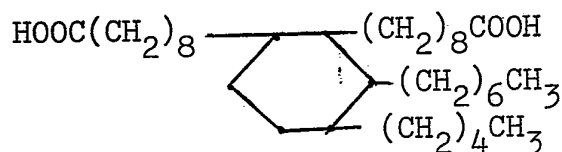
Bestemmelse af de mekaniske egenskaber under træk:

Disse bestemmes ved 25 °C på prøvestykker, som er konditioneret ved EH 0 og er af typen H3 med 2 mm tykkelse samt i overensstemmelse med den fransk norm NF T 51 034 (træk hastighed 10 mm/minut på et dynamometer af typen "Instron").

Modstandsdygtighed mod vand:

Man bestemmer genoptagelsen af vand ved 25 °C af prøve-
stykker med 2 mm tykkelse og af den samme type, som an-
vendes ved trækforsøgene, efter at de har været neddyppet
i 24 timer i vand. Resultaterne udtrykker variationen i
procent beregnet på den oprindelige vægt.

I de efterfølgende eksempler, anvender man, når det drej-
er sig om den anvendte dimere syre, en forbindelse, som
markedsføres af firmaet "Unichema Chemie" under indregi-
streret varemærke[®] Pripol 1010, hvori andelen af syre med
to carboxylgrupper er større end 95 vægt-%. Denne andel
af syre med to carboxylgrupper, i hvilken blanding den
overvejende forbindelse er en mættet forbindelse med
formlen:



Fraktionen af syre med en carboxylgruppe (med hensyn til
hvilken vægtindholdet skal præciseres nærmere i det følg-
ende) består i hovedsagen af oliesyre; medes fraktionen
af syre med mere end to carboxylsyregrupper (i hvilken
forbindelse vægtindholdet vil blive nærmere præciseret i
det følgende) i hovedsagen består af en blanding af iso-
mere trimere indeholdende 54 carbonatomer. Middelmolekyl-
vægten af den ovenfor beskrevne dimere syre er i størrel-
sesordenen 565.

EKSEMPEL 1

1) Fremstilling af saltet af en polyoxypropylendiamin med
molekylvægt lig med 2065 og af en dimer fedtsyre i opløs-
ning med styrken 33,33 vægt-% i en blanding af vand og
5 caprolactam, 50,50 efter vægt:

Man anbringer under omrøring i en glaskolbe på 10 liter
forsynet med skrueformet omrører (3 vinger, omdrejnings-
10 hastighed: 100 omdrejninger/minut), med en indhældnings-
tragt, og som er i stand til at arbejde under nitrogen:

- ionbyttet vand	:	1517,5 g
- ren caprolactam	:	1517,5 g
15 - polyoxypropylendiamin med molekylvægt lig 2065 markeds- ført af firmaet BASF under be- tegnelsen "Etherdiamin 2000":		1178 g

20 Blandingen homogeniseres i ca. 1 time, og det frie rum-
fang i koblen gennemskyldes med nitrogen.

Man sætter derpå til den under omrøring værende opløsning
ved regelmæssig indhældning i løbet af ca. 30 minutter
25 339,5 g dimer fedtsyre, som markedsføres under mærket®
"Pripol" 1010 af firmaet Unichema Chemie, og som har et
monomert indhold på 0,03% og et trimert indhold på 3%.
Opløsningen homogeniseres i 30 minutter.

30 Man udfører en lille prøvetagning på ca. 10 cm³, hvilken
prøve fortyndes med en blanding af vand og isopropanol
(42,85/57,15 efter vægt), således at man bringer koncen-
trationen af saltet af dimere syrer og polyoxypropylen-
diamin til 10 vægt-%. pH-værdien ved 20 °C på denne for-
tyndede opløsning er mindre end pH-værdien, som svarer
35 til ækvivalentpunktet.

Man anbringer i den koncentrerede opløsning 18,6 g af en 33,33 vægt-%'ig opløsning af polyoxypropylendiamin i en blanding af vand og caprolactam, (50/50 efter vægt). Opløsningen homogeniseres i 30 minutter, hvorpå man påny
5 gennemfører måling af pH-værdien i en 10% fortyndet opløsning med hensyn til saltet, som ovenfor beskrevet. pH-værdien af den fortyndede opløsning svarer med plus eller minus fem hundrededele pH-enheder til pH-værdien ved ækvivalentpunktet.

10

Den således indregulerede, koncentrerede opløsning opbevares ved 25 °C under en nitrogenatomsfære.

2) Fremstilling af et copolyetheramid caprolactam/dimer
15 fedtsyre-polyoxypropylendiamin med molekylvægt 2065 og med en vægtsammensætning i nærheden af 50/50 (amidblokke/etherblokke).

Det anvendte apparatur består af en autoklav på 7,5
20 liter, som er forsynet med:

- et opvarmningssystem under anvendelse af en varmeoverføringsvæske,
- en omrører af skrueformet båndtype (hastighed 60
25 omdrejninger/minut),
- et system, som muliggør placering under et nitrogentryk,
- et kredsløb, som gør det muligt at kondensere og opsamle de flygtige reaktionsprodukter.

30

Man anbringer i den forinden til 75 °C opvarmede autoklav:

- saltoppløsning af dimer fedtsyre og polyoxypropylendiamin med molekylvægt 2065 ved 33,33 vægt-% opløsning
35 i blandingen af vand og caprolactam, 50/50 (efter vægt), som beskrevet i eksempel 1, afsnit 1: 4500 g,

- en vandig 60 vægt-%'ig opløsning af caprolactam: 1175 g,
- en antioxidant, som markedsføres under indregistreret varemærke® "Irganox" 1010 af firmaet Ciba Geigy: 15 g,
- hypophosphorsyrling i vandig opløsning indeholdende 50 vægt-%: 3 g,
- silicone-antiskumningsmiddel: 0,5 cm³.

Man lader massen homogenisere sig igennem 15 minutter, hvorpå man gennemfører 3 skylninger med nitrogen, derigennem, at man bringer beholderen under tryk på 3×10^5 Pa med efterfølgende dekomprimering. Massens temperatur under omrøring hæves progressivt igennem ca. 90 minutter til 150 °C, idet man hele tiden sikrer sig en regelmæssig afdestillation af vandet. Massens temperatur holdes på henimod 150 °C, indtil vægten af destillatet når op på ca. 1875 g.

Derpå hæves ganske regelmæssigt massens temperatur til 250 °C igennem 45 minutter. Den i autoklaven under omrøring værende masses temperatur hæves derpå igen progressivt i løbet af 1 time til 260 °C.

Derpå etablerer man progressivt i løbet af ca. 40 minutter et tryk på $79,8 \times 10^2$ Pa, samtidig med at man holder massen under homogenisering ved 250-260 °C. Massen homogeniseres i 1 time under dette reducerede tryk og ved en temperatur på 260-260 °C. Man opsamler ved afdestillation 621 g caprolactam i løbet af denne reaktionsfase under reduceret tryk.

Omrøringen standses, hvorpå man i autoklaven frembringer et nitrogentryk på 5×10^5 Pa, og hvorpå man fjerner den polymere. Sidstnævnte, som er ekstruderet fra autoklaven i form af en stav, køles ved passage gennem et bad af koldt vand, hvorpå stavene granuleres og tørres.

Den således opnåede polymer er transparent.

Den polymere udviser følgende karakteristika målt på det tørre granulat:

- 5
- smeltepunkt (T_f): 214 °C,
 - krystallisationspunkt eller afkølingspunkt (T_c): 156 °C,
 - viskositet i smeltet tilstand ved 230 °C og under en
 - 10 forskydnings-gradient $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$: 250 Pa x s.

Man målte på prøvestykker fremstillet ved sprøjtestøbning og konditioneret følgende fysiske og mekaniske karakteristika:

- 15
- optagelse af vand ved 25 °C: 4%,
 - glasovergangstemperatur ved EH 0: -68 °C,
 - Torsionsmodul ved EH 0:
 - ved +20 °C: 90 MPa
 - 20 ved -20 °C: 170 Mpa,
 - mekaniske træk-karakteristika ved EH 0 ved 25 °C:

påvirkning ved flydegrænsen :	13,5 MPa
forlængelse ved flydegrænsen:	16,5 %
brudstykke :	40,2 MPa
25 brudforlængelse :	580 %
elasticitetsmodul :	72 MPa

EKSEMPEL 2

- 30 1) Fremstilling af et salt af en polyoxyethylendiamin med molekylvægt lig med 2355 og af en dimer fedtsyre i opløsning med koncentrationen 53,33 vægt-% i en blanding af vand og caprolactam 71,43/28,57 (efter vægt).
- 35 Man anbringer under omrøring i det apparatur, som er beskrevet i eksempel 1:

	- ionbyttet vand	:	1531	g
	- ren caprolactam	:	612,5	g
5	- polyxyethylendiamin med molekylvægt lig med 2355, som markedsføres af firmaet Texaco under det indregistrerede vare- mærke® "Jeffamine" ED 2001 :		1954	g

10 Blandingen homogeniseres i ca. 1 time, og kolbens frie
rumfang gennemskyldes med nitrogen.

15 Derpå tilsætter man ved regelmæssig indhældning i løbet
af ca. 30 minutter til den under omrøring værende opløs-
ning 496 g dimer fedtsyre af handelsmærket Pripol 1010
fra firmaet Unichema Chemie, som har et indhold af mono-
mer på 0,03% og et indhold af trimer på 3%. Opløsningen
homogeniseres i 30 minutter.

20 Derpå gennemfører man en lille prøvetagning på ca. 10
cm³, hvilken prøve fortyndes med en blanding af vand og
isopropanol (46,15/53,85 efter vægt) på en sådan måde, at
man bringer koncentrationen af saltet af dimer syre og
polyoxyethylendiamin til 10 vægt-%. pH-værdien ved 20 °C
af denne fortyndede opløsning er mindre end pH-værdien
25 ved ækvivalentpunktet.

30 Man anbringer i den koncentrerede opløsning (53,33%) 27 g
af en polyoxyethylendiaminopløsning med indhold 53,33
vægt-% i blandingen af vand og caprolactam 71,43/28,57
(efter vægt). Opløsningen homogeniseres i 30 minutter,
hvorpå man påny gennemfører en måling af pH-værdien i
fortyndet opløsning med 10% indhold af saltet, således
som det er beskrevet ovenfor. pH-værdien af den fortynd-
ede opløsning når inden for plus eller minus fem hundre-
35 dedele af en pH-enhed, pH-værdien svarende til ækviva-
lentpunktet.

Man opbevarer den koncentrerede opløsning, der er indreguleret på denne måde, under nitrogenatmosfære.

2) Fremstilling af et copolyetheramid af caprolactam og dimer fedtsyre og polyoxyethylendiamin med molekyelvægt 2355 samt med en vægtmæssig sammensætning i nærheden af 40/60 (amidblokke/etherblokke):

Man indfører i den i eksempel 1 afsnit 2) beskrevne autoklav, som forinden er opvarmet til 75 °C:

- opløsning af saltet af dimer syre og polyoxyethylendiamin med molekyelvægt 2355 med vægt-%-indholdet 53,33 i blandingen af vand/caprolactam 71,43/28,57 (efter vægt) som beskrevet i eksempel 2, afsnit 1): 3386 g,
- vandig 60 vægt-%'ig opløsning af caprolactam: 2412,5 g,
- antioxidant[®] "Irganox 1010" fra firmaet Ciba Geigy: 19 g,
- hypophosphorsyrning i vandig 50 vægt-%'ig opløsning: 3,7g,
- silicone anti-skumningsmiddel: 0,5 cm³.

Man lader massen homogenisere sig i 15 minutter, og man gennemfører 3 skylninger med nitrogen ved at bringe systemet under tryk på 3×10^5 Pa med efterfølgende dekompression. Temperaturen af massen under omrøring forhøjes progressivt i løbet af ca. 90 minutter til 150 °C, samtidig med at man sikrer sig en regelmæssig afdestillation af vandet. Massens temperatur holdes ved 150 °C, indtil vægten af destillatet når ned på ca. 2000 g.

Derpå hæves massens temperatur regelmæssigt i løbet af 45 minutter til 250 °C og derpå regelmæssigt i løbet af 1 time til 260 °C.

Derpå tilvejebringer man i løbet af ca. 30 minutter progressivt et tryk på $66,5 \times 10^2$ Pa, idet man samtidig

holder massen homogeniseret ved 250-260 °C. Massen homogeniseres i 1 time under dette reducerede tryk ved en temperatur på 260-265 °C. Under reaktionsfasen under reduceret tryk opsamler man ved afdestillation 608 g caprolactam.

Omrøringen standses, hvorpå man i autoklaven tilvejebringer et nitrogentryk på 5×10^5 Pa, hvorpå man udtager den polymere. Denne ekstruderes fra autoklaven i form af en stav, køles ved passage gennem et koldt vandbad, hvorpå den polymere granuleres og tørres. Den således opnåede polymere er næsten farveløs, let opaliserende.

Den udviser følgende karakteristika målt på det tørre granulat:

- smeltepunkt (T_f): 209 °C,
- krystallisationspunkt ved afkølning (T_c): 166 °C,
- viskositet i smeltet tilstand ved 230 °C under en forskydningsgradient $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$: 210 Pa x s.

Man fandt følgende mekaniske og fysiske karakteristika målt på prøvestykker, som var støbt ved sprøjtestøbning og konditioneret:

- optagelse af vand ved 25 °C: 57%,
- glasovergangstemperatur ved EH 0: -56 °C,
- torsionsmodul ved EH 0:

Ved +20 °C:	90 Mpa
ved -20 °C:	440 MPa.

EKSEMPEL 3

1) Fremstilling af saltet af en polyoxypropylendiamin med molekyelvægt 455 og dimer fedtsyre i 33,33 vægt-%'ig opløsning i en blanding af vand og caprolactam 50/50 (efter vægt):

Man anbringer under omrøringen i det apparatur, som er beskrevet i eksempel 1, afsnit 1):

	- ionbyttet vand	:	1600	g
5	- ren caprolactam	:	1600	g
	- polyoxypropylendiamin med molekylvægt 455, som markeds- føres af firmaet BASF underbe- tegnelsen "Etherdiamin" MG 420:		694,6	g

10

Blandingen homogeniseres i ca. 1 time, og det frie rumfang i kolben gennemskylles med nitrogen.

15

Man tilfører ved regelmæssig indhældning til den under omrøring værende opløsning i løbet af ca. 30 minutter 905,4 g dimer fedtsyre "Pripol" 1010 fra firmaet Unichema Chemie, som har et indhold i nærheden af 1%. Opløsningen homogeniseres i 30 minutter.

20

Derpå gennemfører man en lille udtagning af en prøve på ca. 10 cm³, som man fortynder med en blanding af vand og isopropanol (42,85/57,15 efter vægt), således at man bringer koncentrationen af saltet af fedtsyre og polyoxypropylendiamin til 10 vægt-%. pH-værdien af denne fortyndede opløsning ved 20 °C er mindre end pH-værdien ved ækvivalentpunktet.

25

Man tilfører til den koncentrerede opløsning 32 g af en 33,33 vægt-%'ig opløsning af polyoxypropylendiamin i en blanding vand og caprolactam 50/50 (efter vægt). Opløsningen homogeniseres i 30 minutter, hvorpå man påny gennemfører en måling af pH i fortyndet opløsning med koncentrationen 10% af saltet som ovenfor beskrevet. pH-værdien af den fortyndede opløsning er på med en afvigelse på plus eller minus fem hundrededele pH-enheder den samme som pH-værdien ved ækvivalentpunktet.

35

Den således justerede, koncentrerede opløsning opbevares ved 25 °C under en nitrogenatmosfære.

5 2) Fremstilling af et copolyetheramid caprolactam/dimer fedtsyre-polyoxypropylendiamin med molekylvægt 2065/dimer fedtsyre-polyoxypropylendiamin med molekylvægt 455 med en vægtmæssig sammensætning tæt på 50/25/25 (amidblokke/etherblokke af den første type/etherblokke af den anden type):

10

Man anbringer i det apparater, som er beskrevet i eksempel 1, afsnit 2), og som er forvarmet til 75 °C:

15

- opløsning af saltet, somdet er fremstillet i eksempel 1 afsnit 1): 2200 g,
- opløsning af saltet fra eksempel 3, afsnit 1): 2270 g,
- vandig 60 vægt-%'ig opløsning af caprolactam: 480 g, antioxidant[®] "Irganox" 1010 fra Ciba Geigy: 15 g,
- vandig 50 vægt-%'ig opløsning af hypophosphorsyring: 3 g,
- silicone anti-skumningsmiddel: 0,5 cm³.

20

25

Man lader massen homogenisere i 15 minutter, og man gennemfører 3 skylninger med nitrogen, ved at man bringer systemet under et tryk på 3×10^5 Pa og efterfølgende dekompression. Temperaturen af massen under omrøring hæves progressivt i løbet af ca. 75 minutter op til 150 °C, samtidig med at man sikrer regelmæssig afdestillering af 1600 g destillat.

30

Derpå hæver man massens temperatur regelmæssigt i løbet af 45 minutter til 250 °C, og derpå progressivt i løbet af 1 time til 260 °C.

35

Derpå tilvejebringer man progressivt i løbet af 1 time et tryk på 53×10^2 Pa, idet man holder massen under homogenisering ved 250-260 °C. Massen homogeniseres i 1 time

under dette reducerede tryk ved en temperatur på 260-265 °C. Under reaktionsfasen under reduceret tryk opsamler man ved destillation 320 g caprolactam.

5 Omrøringen standses, hvorpå man i autoklaven tilvejebringer et nitrogentryk på 5×10^5 Pa, og derpå udtages den polymere. Denne ekstruderes fra autoklaven i form af en stav, den køles ved passage i et koldt vandbad, hvorpå den granuleres og tørres.

10

Den således opnåede polymere er næsten farveløs, let opaliserende.

15

Den udviser følgende karakteristika målt på de tørre granulater:

- smeltepunkt (T_f): 206 °C,
- krystallisationspunkt ved afkøling (T_c): 143 °C,
- viskositet i smeltet tilstand ved 230 °C under en forskydningsgradient $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$: 195 Pa x s.

20

Man opnår følgende mekaniske og fysiske karakteristika målt på prøvestykker, der er støbt ved sprøjtestøbning og konditioneret:

25

- optagelse af vand ved 25 °C: 3%
- glasovergangstemperatur ved EH 0: -65 °C,
- torsionsmodul ved EH 0:

30

ved +20 °C: 95 MPa

ved -20 °C: 300 Mpa,

- mekaniske trækegenskaber ved EH 0 og ved 25 °C:

spænding ved flydegrænsen: 13,8 MPa

forlængelse ved flydegrænsen: 33 %

brudspænding: 48 MPa

35

brudforlængelse: 640 %

EKSEMPEL 4

1) Fremstilling af saltet af en polyoxypropylendiamin med
molekylvægt 455 og en dimer fedtsyre i 53,33 vægt-%'ig
5 opløsning i en blanding af vand og caprolactam
71,43/28,57 (efter vægt):

Man anbringer under omrøring i det apparatur, som er be-
skrevet i eksempel 1, afsnit 1):

10

- ionbyttet vand	:	1503 g
- ren caprolactam	:	601,5 g
- polyoxypropylendiamin med molekylvægt 455, som markeds- 15 føres af firmaet BASF under betegnelsen "Etherdiamin" MG 420:		1045 g

Blandingen homogeniseres i ca. 1 time, og det frie rum-
fang i kolben skylles med nitrogen.

20

Man sætter ved regelmæssig indhældning i løbet af ca. 30
minutter til den under omrøring værende opløsning 1360 g
dimer fedtsyre "Propol" 1010 fra firmaet Unichema Chemie,
som har et indhold af monomere på 0,065 % og et indhold
25 af trimere på 4 %. Opløsningen homogeniseres i 30 minut-
ter.

30

Man gennemfører en lille prøvetagning på ca. 10 cm³, som
man fortynder med blandingen af vand og isopropanol
(46,15/53,85 efter vægt) på en sådan måde, at man bringer
koncentrationen af saltet af dimer fedtsyre og polyoxye-
thylendiamin til 10 vægt-%. pH-værdien ved ækvivalent-
punktet.

35

Man sætter til den koncentrerede opløsning 32 g af en
53,33 vægt-%'ig opløsning af polyoxypropylendiamin i blan-
dningen af vand og caprolactam 71,43/28,57 (efter vægt).

Opløsningen homogeniseres igennem 30 minutter, hvorpå man påny gennemfører en måling af pH-værdien i opløsning fortyndet til 10 % af saltet som ovenfor beskrevet. pH-værdien af den fortyndede opløsning er på inden for plus minus fem hundrededele pH-enheder værdien for pH ved ækvivalentpunktet.

Den således justerede, koncentrerede opløsning opbevares ved 25 °C under nitrogenatmosfære.

10

2) fremstilling af et copolyetheramid caprolactam/dimer - fedtsyre-polyoxypropylendiamin med molekyelvægt 455 med en vægtmæssig sammensætning i nærheden af 47,5/52,5 (amid-blokke/etherblokke):

15

Idet man anvender det apparatur, som er beskrevet i eksempel 1, afsnit 2), gennemfører man fremstillingen af copolymer, idet man følger den almene fremgangsmåde fra eksempel 1, afsnit 2), og idet man anvender følgende udgangsmaterialer:

20

- opløsning af saltet af polyoxypropylendiamin med molekyelvægt 455 og dimer fedtsyre med koncentrationen 53,33 vægt-% i en blanding af vand og caprolactam 71,43/28,57 (efter vægt) fra eksempel 4, afsnit): 3130 g,
- 25 - vandig 60 vægt-%'ig opløsning af caprolactam: 2340 g,
- antioxidant[®] "Irganox" 1010 fra firmaet Ciba Geigy: 15 g,
- 5 g vægt-%'ig vandig opløsning af hypophosphorsyring: 3 g,
- 30 - silicone anti-skumningsmiddel: 0,5 cm³.

35

Under afdestillationsfasen op til 150 °C er mængden af opsamlet destillat 1890 g.

Den sidste fase i polymerisationen gennemføres under et reduceres tryk på 53×10^2 Pa. Under fasen under reduce-

ret tryk fjerner man ved afdestillation 370 g caprolactam.

5 Den således opnåede polymere udviser følgende karakteristika målt på de tørre granulater:

- smeltepunkt (T_f): 191 °C,
- krystallisationspunkt ved afkøling (T_c): 139,5 °C,
- viskositet i smeltet tilstand ved 230 °C under en for
- 10 skydningsgradiat $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$: 95 Pa x s.

Man opnår følgende mekaniske og fysiske karakteristika målt på prøvestykker, som er fremstillet ved sprøjtestøbning og konditioneret:

15

- glasovergangstemperatur ved EH 0: -22 °C,
- torsionsmodul ved EH 0:
 - ved +20 °C: 95 MPa,
 - ved -20 °C: 620 MPa.

20

EKSEMPEL 5

Fremstilling af et copolyetheramid caprolactam/dimer fedtsyre-polyoxypropylendiamin med molekylvægt 2065 og
25 med en vægtmæssig sammensætning på ca. 80/20 (amidblokke/etherblokke):

Man anvender det apparatur, som er beskrevet i eksempel 1, afsnit 2), og man gennemfører fremstillingen af den
30 copolymere, idet man følger den almene fremgangsmåde fra eksempel 1, afsnit 2) samt under anvendelse af følgende udgangsmaterialer:

- opløsning af saltet af en polyoxypropylendiamin med
- 35 molekylvægt 2065 og dimer fedtsyre i 33,3 vægt-%'ig opløsning i en blanding af vand og caprolactam 50/50 (efter vægt), således som den er fremstillet i eksempel

- 1, afsnit 1): 1800 g,
- vandig 60 vægt-%'ig opløsning af caprolactam: 3730 g,
 - antioxidant[®] "Irganox" 1010 fra firmaet Ciba Geigy:
15 g,
 - 5 - vandig 50 vægt-%'ig opløsning af hypophosphorsyring:
3 g,
 - silicone anti-skumningsmiddel: 0,5 cm³.

10 Under afdestillationsfasen op til 150 °C er mængden af opsamlet destillat i nærheden af 2000 g.

Den sidste fase i polymerisationen gennemføres under et reduceret tryk på 133×10^2 Pa. Under fasen under reduceret tryk fjerner man ved destillation 471 g caprolactam.

15

Den således opnåede polymere udviser følgende karakteristika målt på tørre granulater:

- smeltepunkt (Tf): 215,5 °C,
- 20 - krystallisationspunkt ved afkøling (Tc): 163 °C,
- viskositet i smeltet tilstand ved 230 °C under en forskydningsspænding $\tau = 10 \text{ s}^{-1}$: 780 Pa x s.

25 Man opnåede følgende mekaniske og fysiske karakteristika målt på prøvestykker, som var fremstillet ved sprøjtestøbning og konditioneret:

- glasovergangstemperatur ved EH 0: -68 °C,
- torsionsmodul ved EH 0:
30 ved +20 °C: 330 MPa,
 ved -20 °C: 570 MPa.

EKSEMPEL 6

- 35 1) Fremstilling af saltet af en polyoxyethylendiamin med molekyelvægt 2065 og en dimer fedtsyre i 53,33 vægt-%'ig opløsning i en blanding af vand og caprolactam

71,43/28,57 (efter vægt):

Man anvender det apparatur, der er beskrevet i eksempel 1, afsnit 1). Man tilsætter i kolben under omrøring:

5	- ionbyttet vand	:	938 g
	- ren caprolactam	:	375 g
	- polyoxypropylendiamin med		
	molekylvægt 2065, som markeds-		
10	føres af firmaet BASF under be-		
	tegnelsen "Etherdiamin" 2000	:	1170 g.

Blandingen homogeniseres i ca. 1 time, og det frie rumfang i kolben skylles med nitrogen.

15 Man sætter ved regelmæssig indhældning i løbet af ca. 30 minutter til den under omrøring værende opløsning 330 g dimer fedtsyre "Pripol" 1010 fra firmaet Unichema Chemie, som har et indhold af monomere på 0,065 % og et indhold
20 af trimere på 4 %. Opløsningen homogeniseres i 30 minutter.

Man gennemfører en udtagning af en lille prøve på ca. 10 cm³, som man fortynder med en blanding af vand og isopropanol (46,15/53,85 efter vægt), således at man bringer
25 koncentrationen af saltet af den dimere syre og polyoxypropylendiamin til 10 vægt-%. pH-værdien af denne opløsning er mindre end pH-værdien ved ækvivalentpunktet.

30 Man sætter til den koncentrerede opløsning 28 g af en 53,33 vægt -%'ig opløsning af polyoxyprolandiamin i blandingen af vand og caprolactam 71,43/28,57 (efter vægt). Opløsningen homogeniseres i 30 minutter, hvorpå man påny gennemfører en måling af pH-værdien i en opløsning for-
35 tyndet til 10% med hensyn til saltet som ovenfor beskrevet. pH-værdien i den fortyndede opløsning når med plus eller minus fem hundrededele pH-enheder værdien for pH

ved ækvivalentpunktet. Den således justerede, koncentrerede opløsning opbevares ved 25 °C under en nitrogenatmosfære.

5 2) Fremstilling af et copolyetheramid caprolactam/dimer fedtsyre-polyoxyethylendiamin med molekylvægt 2065 og med en vægtmæssig sammensætning i nærheden af 20/80 (amidblokke/etherblokke):

10 Man anvender det apparatur, der er beskrevet i eksempel 1, afsnit 2), og man gennemfører fremstillingen af den copolymere, idet man følger den almene fremgangsmåde, der er beskrevet i eksempel 1, afsnit 2), og idet man anvender følgende udgangsmaterialer:

- 15 - opløsning af saltet af polyoxypropylendiamin med molekylvægt 2065 og af dimer fedtsyre i 53,33 vægt-%'ig opløsning i en blanding af vand og caprolactam 71,43/28,57 (efter vægt) fra eksempel 6, afsnit 1):
- 20 2800 g,
- vanding 60 vægt-%'ig opløsning af caprolactam: 145 g,
- antioxidant[®] "Irganox" 1010 fra firmaet Ciba Geigy: 9 g,
- 50 vægt-%'ig vandig opløsning af hypophosphorsyrling:
- 25 1,8 g,
- silicone anti-skumningsmiddel: 0,5 cm³.

Under afdestillationsfasen op til 150 °C er mængden af opsamlet destillat i nærheden af 940 g.

30 Den afsluttende fase af polymerisationen gennemføres under et reduceret tryk på $6,65 \times 10^2$ Pa. Under fasen under reduceret tryk fjerner man ved afdestillation 90 g caprolactam.

35 Den således opnåede polymere udviser følgende karakteristika målt på de tørre granulater:

- smeltepunkt (T_f): 186 °C,
- krystallisationspunkt ved afkøling (T_c): 116 °C,
- viskositet i smeltet tilstand ved 230 °C under en forskydningsgradient $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$: 70 Pa x s.

5

Man opnår følgende mekaniske og fysiske karakteristika målt på prøvestykker, der er fremstillet ved sprøjtestøbning og konditioneret:

10

- glasovergangstemperatur ved EH 0: -68 °C,
- torsionsmodul ved EH 0:
 - ved +20 °C: 21 MPa,
 - ved -20 °C: 25 MPa.

15

20

25

30

35

P a t e n t k r a v :

1. Homogene copolyetheramider med blokstruktur især ud-
visende et smeltepunkt eller blødgøringspunkt på mindst
170 °C, en glasovergangstemperatur målt ved EH O på højst
-5 °C og en viskositet i smeltet tilstand målt ved fast-
lagte betingelser på mindst 50 Pa x s, k e n d e t e g -
n e t ved, at de er opnået i overensstemmelse med en
fremgangsmåde defineret ved, at man:

1) fremstiller et salt af dimer fedtsyre og polyoxyalky-
lendiamid med den almene formel:



hvor symbolerne R_1 , R_2 og R_3 , som kan være identiske
eller forskellige, betegner lineære eller forgrenede,
divalente, mættede, alifatiske grupper omfattende 1-10
carbonatomer, og symbolet n er et tal fastlagt såle-
des, at man opnår en molekylvægt på 100-10 000, idet
dette salts støkiometri er fastlagt ved at måle pH i
opløsningen af saltet i en fortyndingsblanding baseret
på vand og mindst en forbindelse valgt blandt a-
lifatiske alkoholer omfattende mindst 5 carbonatomer,
alifatiske dioler omfattende 2-6 carbonatomer eller
lactamer omfattende 4-12 carbonatomer, og idet man re-
gulerer sammensætningen af saltet på en sådan måde, at
pH-værdien på nær $\pm 0,05$ pH-enheder ligger på værdien
ved ligevægtstilstanden,

2) blander en lactam som oven for defineret med en opløs-
ning af det i afsnit 1), fremstillede salt i et opløs-
nings-medium baseret på:

a) en blanding vand/alifatisk alkohol, idet alkoholen
er som defineret i afsnit 1), eller

b) en blanding vand/alkohol/lactam, idet lactamen er som defineret i afsnit 1), eller

c) lactamen i sig selv i smeltet tilstand, eller

d) en blanding vand/lactam, når lactamen er vandopløselig,

idet denne blanding af opløsning af saltet med lactamen kan være udeladt, når alkohol/lactamen, blandingen vand/lactam eller lactamen i sig selv i smeltet tilstand indeholder tilstrækkelig meget lactam til opnåelse af copolyetheramidet med den ønskede sammensætning,

3) sætter til reaktionsblandingen en lille mængde af et additiv bestående af en uorganisk oxysyre eller af en organisk oxysyre bortset fra en carboxylsyre, hvori mindst en af syregrupperne, dersom flere foreligger, har en ioniseringskonstant pK_a i vand ved 25 °C mindre end eller lig med 4, idet mængdeandelen af additiv udtrykt i vægt-% i forhold til det færdige copolyetheramid er 0,01-1 %,

4) derpå underkaster det samlede system en opvarmning for at lade lactamen reagere med saltet, idet mængden af lactam og af salt er valgt på en sådan måde, at vægtmængdeandelen af amidblokke er på 15-85 %, og at vægtmængdeandelen af etherblokke er 85-15 %.

2. Copolyetheramider ifølge krav 1, kendet ved, at den indgående lactam er ϵ -caprolactam.

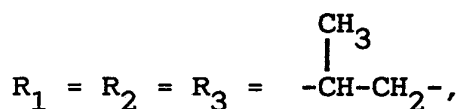
3. Copolyetheramider ifølge krav 1 eller 2, kendet ved, at de indgående dimere syrer er opnået ved polymerisation og fraktionering af forbindelser bestående af 80-100 vægt-% fedtsyre(r) indeholdende 16-20

carbonatomer og 20-0 vægt-% fedtsyre(r) indeholdende 8-15 carbonatomer og/eller 21-24 carbonatomer, idet disse dimere syrer består af en fraktion af dibasiske syrer på over 94 vægt-%, en fraktion af monobasiske syrer på under 1 vægt-% og en fraktion af syrer med mere end 2 syregrupper på under 5 vægt-%.

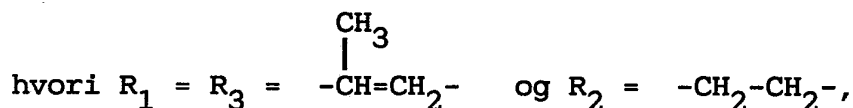
4. Copolyetheramider ifølge krav 3, kendetegnet ved, at de indgående dimere syrer består af sådanne typer, som er opnået ved fraktionering af en hydrogenet blanding, der stammer fra den katalyserede polymerisation af monomere fedtsyre(r) indeholdende 18 carbonatomer.

5. Copolyetheramider ifølge ethvert af kravene 1-4, kendetegnet ved, at de indgående polyoxyalkylendiaminer har en molekylvægt på 300-5 000.

6. Copolyetheramider ifølge krav 5, kendetegnet ved, at de indgående polyoxyalkylendiaminer består af polyoxypropylendiaminer med formlen (I), hvori



polyoxyethylendiaminer med formlen (I), hvori



eller af polyoxytetramethylendiaminer med formlen (I),

hvori $R_1 = R_3 = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{CH}-\text{CH}_2- \end{array}$ og $R_2 = -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, idet disse forbindelser har molekylvægte på 100-10 000, fortrinsvis 300-5 000.

idet disse forbindelser har molekylvægte på 100-10 000, fortrinsvis 300-5 000.

5 7. Copolyetheramider ifølge ethvert af kravene 1-6, k e n d e t e g n e t ved, at de indgående sure additiver er valgt blandt uorganiske oxysyrer, såsom svovlsyrting, svovlsyre, hypophosphorsyrting, phosphorsyrting, orthophosphorsyre eller pyrophosphorsyre, og organiske oxysyrer, såsom organosulfonsyrer, især methansulfonsyre, 10 p-toluensulfonsyre eller naphtalensulfonsyre, eller organophosphoniumsyrer, såsom methylphosphoniumsyre eller benzenphosphoniumsyre.

15 8. Copolyetheramider ifølge krav 7, k e n d e t e g n e t ved, at de indgående sure additiver består af phosphor-derivatsyrer valgt blandt hypophosphorsyrting, phosphorsyrting, orthophosphorsyre, methtylphosphorsyrting og benzenphosphoniumsyre.

20 9. Copolyetheramider ifølge krav 7 eller 8, k e n d e t e g n e t ved, at mængdeandelene af stærk syre udtrykt som vægt-% beregnet på copolyetheramid-slutproduktet i almindelighed er på 0,01-1 %, fortrinsvis 0,01-0,5 %.

25 10. Copolyetheramider ifølge ethvert af kravene 1-9, k e n d e t e g n e t ved, at vægtmængdeandelen af amid-blokke i slutpolymerproduktet er på 40-60 %, og at vægtmængdeandelen af etherblokken er på 60-40 %.

30

35