



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU UTLÄGKNINGSSKRIFT 58146

C Patentti myönnetty 10.12.1980
(45) Patent meddelat

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ C 08 G 69/36

| | |
|--|----------|
| (21) Patentihakemus — Patentsökning | 14.7.74 |
| (22) Hakemispäivä — Ansökningsdag | 09.05.74 |
| (23) Aikupäivä — Giltighetsdag | 09.05.74 |
| (41) Tullit julkaistiin — Blivit offentlig | 13.11.74 |
| (44) Nähtävöksiapanon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad | 29.08.80 |
| (32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet | 12.05.73 |

Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken
Tyskland(DE) P 2324159.0
Toteennäytetty-Styrkt

- (71) Plate Bonn Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Dransdorfer Weg 21
53 Bonn, Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (72) Fritz Raabe, Bonn, Eduard de Jong, Bonn-Beuel, Saksan Liitto-
tasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (74) Berggren Oy Ab
- (54) Kaprolaktaamia, lauriinilaktaamia ja adipiinihappoista heksametyleenidiamiinia sisältävät kopolyamidit - Kopolyamider innehållande caprolaktam, laurinlaktam och adipinsur hexametylendiamin

Esillä olevan keksinnön kohteena ovat kopolyamidit, jotka sisältävät pesuaineosina kaprolaktaamia, lauriinilaktaamia ja adipiinihappoista heksametyleenidiamiinia sekä muita polyamideja muodostavia aineosia, menetelmä näiden kopolyamidien valmistamiseksi ja niiden käyttö kuumasaumaukseen.

Kopolyamideja, jotka sisältävät 80-20 paino-% perusaineesta lauriinilaktaamia ja vastaavasti 20-80 paino-% perusaineesta yhtä tai useampaa muuta polyamidia muodostavaa ainetta, on tunnettua (saksalainen kuulutusjulkaisu 1 253 449) käyttää muotokappaleiden valmistamiseksi, joilla on erinomainen tarttumiskyky korkeissa lämpötiloissa ja jotka sopivat kuumasaumaukseen. Varsin edullista on tällöin käyttää sellaisia kopolyamideja, jotka sisältävät perusaineosina lauriinilaktaamia ja edullisesti kaprolaktaamia ja/tai adipiinihappoista heksametyleenidiamiinia tai sebsiinihappoista heksametyleenidiamiinia. Näitä tunnettuja kopolyamideja, jotka sisältävät kahta tai kolmea polyamidia muodostavaa monomeeria kondensoituna perusaineosana, käytetään monella tavalla vaatetusteollisuudessa tekstiilien

varsinkin kankaiden kuumasaumaukseen. Saksalaisessa kuulutusjulkaisussa 1 253 449 kuvatuilla kopolyamideilla on kuitenkin suhteellisen korkea sulamispiste ollen hiukan yläpuolella 110°C , joten niitä ei käytetä lämpöherkkien aineiden kuten esim. nahan, lämpöherkkien luonnosta saatavien ja/tai synteettisten kudosten, harsojen, huopien, kankaiden ja senkaltaisten kuumasaumaukseen. Tällaisten lämpöherkkien aineiden kuumasaumaukseen ovat sellaiset aineet soveliaita, joiden sulamispisteet ovat alapuolella 115°C , mahdollisesti jopa alle 110°C tai jopa alle 105°C .

Keksinnön tarkoituksena on löytää aineita, jotka soveltuvat lämpöherkkien aineiden kuumasaumaukseen ja joilla on alemmissa saumauslämpötiloissa ja sitä seuraavassa jäädyttämisessä hyvä tarttumiskyky sekä jotka ovat lisäksi erittäin kestäviä kemiallisiin puhdistusaineisiin nähden.

Esillä olevan keksinnön kohteena ovat kopolyamidit, jotka sisältävät kaprolaktaamia, lauriinilaktaamia ja adipiinihappoista heksametyleenidiamiinia perusaineosina, ja joille on tunnusomaista se, että ne sisältävät muina perusaineosina alifaattisen dikarboksyylihapon heksametyleenidiamiinisuoletta, jolla dikarboksyylihapolla on kaava



jossa n tarkoittaa lukuja 7, 8, 10 tai 11, jolloin perusaineosat on polymeroitu käyttäen kopolymeraatissa seuraavia ainemääriä:

| | | |
|--|-------|---------|
| kaprolaktaami | 25-35 | paino-% |
| lauriinilaktaami | 20-40 | " |
| adipiinihappoinen heksametyleenidiamiini | 8-25 | " |
| kaavan I mukaisen hapon heksametyleenidiamiinisuoletta | 10-40 | " |

Edelleen on esillä olevan keksinnön kohteena menetelmä kaprolaktaamia, lauriinilaktaamia ja adipiinihappoista heksametyleenidiamiinia perusaineosina sisältävien kopolyamidien valmistamiseksi, jolle on tunnusomaista se, että mainitut perusaineosat ja muina perusaineosina oleva alifaattisen dikarboksyylihapon heksametyleenidiamiinisuoletta, jonka dikarboksyylihapon kaava on



jossa n on 7, 8, 10 tai 11,
polymeroidaan sinänsä tunnetulla tavalla käyttäen painetta ja korotettua lämpötilaa.

Edellä määritetyjä kopolyamideja käytetään kuumasaumaukseen. Yllättävästi on esillä olevan keksinnön mukaisilla kopolyamideilla erittäin alhainen sulamispiste, joka on alapuolella 110°C , erinomaisen hyvä tarttumiskyky korotetuissa lämpötiloissa, joten niitä voidaan käyttää edullisella tavalla lämpöherkkien aineiden kuumasaumaukseen, ja hyvä kestävyys kemiallisiin puhdistusaineisiin nähden.

Esillä olevan keksinnön mukaan ovat edullisia sellaiset kopolyamidit, joiden perusaineosat on kopolyamidissa polymeroitu käyttäen seuraavia ainemääriä:

| | | |
|--|-------|---------|
| kaprolaktaami | 30 | paino-% |
| lauriinilaktaami | 30-35 | " |
| adipiinihappoinen heksametyleenidiamiini | 10-15 | " |
| kaavan I mukaisen hapon heksametyleenidiamiinisuo-la | 15-35 | " |

Varsin edullista on käyttää kopolyamidissa kaavan I mukaisen dikarboaksylihapon heksametyleenisuolaa 20-30 paino-%.

Kaavan I mukaisilla hapoilla on seuraavat nimet:

- n = 7 atselaiinihappo
- n = 8 sebasiinihappo
- n = 10 dodekaanidikarboaksylihappo
- n = 11 brassylihappo

Varsin edullisia ovat keksinnön mukaan sellaiset kaavan I mukaiset hapot, joissa n tarkoittaa lukuja 7, 8 tai 10, jolloin hapot, joissa n = 7 tai 8, ovat erittäin edullisia, koska ne ovat helposti saatavia teknillisiä tuotteita ja niistä saadaan kopolyamideja, joita voidaan käyttää erittäin hyvin kuumasaumaukseen.

Menetelmä kopolyamidien valmistamiseksi suoritetaan keksinnön mukaan sinänsä tunnetulla tavalla. Kuten valmistettaessa Cl_2 -polyamidia lauriinilaktaamista työskennellään tällöin tavallisesti lämpötilojen n. $280-300^{\circ}\text{C}$ välillä, edullisesti n. 290°C ja käyttäen painetta n. 10-50 ilmakehää, edullisesti 15-30 ilmakehää. Näissä olosuhteissa

polymeroidaan usean tunnin ajan. Lopuksi suoritetaan jälkikondensointi edullisesti vielä muutaman tunnin ajan, edullisesti n. 1-3 tunnin ajan lämpötilojen 250-300°C välillä. Käytetään yleisesti lauriinilaktaamin polymeroinnista tunnettuja katalysaattoreita, ketjunkatkaisijoita ja/tai muita lisäaineita sekä menetelmän suorittamisessa käytettyjä olosuhteita. Varsinkin työskennellään edullisesti ilmattomassa tilassa so. käyttäen inerttiä kaasukehää. Keksinnön mukaisia kopolyamideja käytetään kuumasaumaukseen edullisimmin hienojakoisen pulverin muodossa, joka pannaan liimattavan aineen päälle. Kopolyamidin sopiva viskositeetti sitä käytettäessä kalvojen valmistukseen on edullisesti n. 1,4-1,5 välillä. Tämä luku tarkoittaa kopolyamidin 0,5 prosenttisen liuoksen viskositeettia m-kresolissa lämpötilassa 25°C.

Keksinnön mukaisesti käytetyt kopolyamidit voivat sisältää tunnettuun tapaan muita lisäaineita esim. väriaineita.

Keksinnön mukaisesti käytetyt kopolyamidit ovat kopolymeraatteja, jotka syntyvät polyamia muodostavien aineiden seoksen yhteispolymeroinnissa. Perusaineosat ovat kondensoituneet tasaisesti jakautuneena polymeeriketjuun. Esitettyjä yllättäviä vaikutuksia ei saavuteta, jos polyamia muodostavat aineet polymeroidaan erikseen monopolyamideiksi ja nämä sulatetaan sitten keskenään.

Keksinnön mukaiset polyamidit voivat sisältää myös lisäksi pieniä määriä muita polyamia muodostavia aineita kondensoituneina.

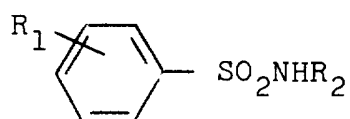
Koska menetelmä on helposti suoritettavissa ja luotettavasti toistettavissa, jolloin saaduilla kopolyamideilla on yhtäläiset ominaisuudet, ei juuri ole yleensä tarkoituksenmukaista lisätä muita polyamia muodostavia aineita.

Keksinnön mukaisten kopolyamidien avulla voidaan tartuttaa toisiinsa monenlaisia aineita, varsin edullisesti lämpöherkkiä aineita samanaisten tai niistä poikkeavien aineiden kanssa. Toisiinsa liitettävien aineiden väliin pannaan keksinnön mukainen kopolyamidi edullisesti pulverin muodossa. Kopolyamia voidaan luonnollisesti myöskin käyttää kalvojen, lankojen, lyhyeksi leikattujen lankojen jne. muodossa. Lopuksi puristetaan ainetta keksinnön mukaisen kopolyamidin kanssa käyttäen korotettua lämpötilaa. Puristuslämpötila määräytyy

ensi sijaisesti aineen lämpötilaherkkyuden mukaan. Keksinnön mukainen kopolyamidi kehittää jo erittäin alhaisissa saumauslämpötiloissa esim. n. 100-130°C tai 150°C riippuen sen sulamispisteestä erinomaisen tarttumistehon, voidaan käyttää varsin alhaisia saumauslämpötiloja. Jäähdytettäessä huoneenlämmössä saadaan aikaan lujuutta liitettävien aineiden tarttuessa toisiinsa. Liuotinaineen kuivattaminen tai haihduttaminen jää pois.

Keksinnön mukaista kopolyamidia voidaan pulverin muodossa painaa liitettävän aineen päälle käyttäen esim. päällystysteollisuudessa yleisesti käytettyjä jauheiden levityskoneita. Tällöin on myöskin mahdollista varustaa vain aineen määrätty pinnan kohta keksinnön mukaisella kopolyamidijauheella. Esimerkkejä liitettävistä aineista ovat tekstiilit, jotka on valmistettu luonnon ja/tai keinotekoisista aineista kuten villa, silkki, puuvilla tai polyesterit, polyamidit ja senkaltaiset. Myöskin muita lämpöherkkiä aineita kuten nahkaa, muovikalvoja ja senkaltaisia voidaan kuumasaumata käyttäen keksinnön mukaisia kopolyamideja.

Keksinnön mukaisia kopolyamideja voidaan sekoittaa pehmittimien kanssa ennen niiden käyttöä. Sopivia pehmittimiä ovat esim. sulfonihappojohdannaiset, joilla on seuraava kaava



II

jossa R₁ tarkoittaa vetyä tai metyyliä ja R₂ tarkoittaa vetyä, alemmaa alkyyliryhmää tai sykloheksyyliä.

Varsin edullisia ovat bentseeni- tai tolueenisulfonihappoetyyliamidit. Vastaavat kaupalliset tuotteet ovat helposti saatavissa. Nämä kauppatavarat esiintyvät esim. p- ja o-tolueenisulfonihappoalkyyliamidien seoksina. Pehmittiminä voidaan myöskin käyttää fenolikarboksyylihappoja tai niiden alkyyliestereitä. Esimerkkejä näistä ovat butyyli-p-hydroksibensoaatti, lauryyli-p-hydroksibensoaatti, p-oksibensoehappo, oktyyli-p-oksibensoaatti. Pehmittiminä voidaan myöskin käyttää bisfenoli A:ta ja vastaavanlaisia yhdisteitä. Luonnollisesti on kulloinkin käytettävä sellaisia pehmittimiä, jotka ovat sopivia kulloinkin käytettävien kopolyamidien kanssa tai ovat alan ammattimiehen kannalta sopivia. Pehmittimet voidaan lisätä kopolyamideihin siten,

että ne sekoitetaan kopolyamidien kanssa ja kuumennetaan lämpötilaan, joka on yläpuolella sulamislämpötilan. Näissä lämpötiloissa voidaan ne esim. puristaa suulakkeen läpi sopivien muotokappaleiden kuten lankojen, kalvojen ja senkaltaisten valmistamiseksi. Niitä voidaan myöskin valmistaa jauheena.

Kun kopolyamideja käytetään jauheena, on usein edullista dispergoida tämä kopolyamidijauhe vesipitoiseksi dispersioksi, levittää tämä dispersio esim. liitettäville tekstiilikohdille, varsinkin vaatekappaleiden kovikekankaille esim. pistepäälllystystä käyttäen ja kuivata, sintrata, kiinnittää ja kuumasaumata sitten näin päälllystetyt tekstiilit liitettävän aineen kanssa esim. silittämällä tekstiilit silitysraudan tai silitysprässin avulla (vrt. esim. saksalainen patenttijulkaisu 2 007 971 ja saksalainen kuulutusjulkaisu 2 229 308). Dispersiot sisältävät tavallisesti paksunnosainetta ja stabilointiainetta pysyvien dispersioiden saamiseksi. Voidaan käyttää alan ammattimiehelle tuttuja paksunnos- ja stabilointiaineita esim. polymeerisia orgaanisia happoja, pitkäketjuisia rasvahappoja ja senkaltaisia. Edullisesti on dispersiot saatettu lievästi alkalisiksi. Kun käytetään tämääntapaisia dispersioita, on erittäin edullista, ettei pehmittimiä sulateta kopolyamidien kanssa, kuten yllä on esitetty, vaan pehmittimet lisätään lisäaineosina dispersioihin.

Pehmittimen määrä voi olla kulloinkin aina 50 paino-% asti koko kopolyamidin ja pehmittimen kokonaispainosta. Erittäin edullista on, jos pehmittimen määrä on ainakin n. 25 paino-% laskettuna kopolyamidin ja pehmittimen kokonaispainosta.

Yllä on jo esitetty, että keksinnön mukaiset kopolyamidit voivat sisältää myöskin väriaineita tai muitakin tunnettuja lisäaineita. Näin ollen voivat kopolyamidit sisältää esim. tunnettuja antioksidantteja, syttymistä vähentävää ainetta ja erityisesti optista kirkastusainetta kuten fluorisoivasti vaikuttavaa ainetta. Ammattimiehelle ovat tunnettuja lukuisat tällaiset aineet kauppatavaroina. Luonnollisesti on lisättävä sellaisia lisäaineita, jotka kestävät käytettyjä kuumasaukauslämpötiloja.

Esimerkki 1

Sekoittajalla varustetussa autoklaavissa mitataan:

| | | |
|-----|------------|--|
| 350 | paino-osaa | kaprolaktaamia |
| 150 | " | adipiinihappo-heksametyleenidiamiini-(AH)-suolaa |
| 350 | " | lauriinilaktaamia |
| 150 | " | atselaiinihappo-heksametyleenidiamiini-suolaa (6.9-suola) |
| 12 | " | adipiinihappoa, polymerointiastetta säätelevänä aineena |
| 100 | " | tisl. vettä |

Ilman happi poistetaan useaan kertaan suoritetun jälkipuhdistetun typpikaasun puhalluksella.

Reaktiomassaa kuumennetaan lämpötilaan 290°C ja autoklaavin sisäpaineetta rajoitetaan vastaavalla venttiilin asettelulla arvoon 25-30 ilmakehää. Samalla sekoittaen reaktiomassaa pidetään yllämainittua painetta/lämpötilaa 3 tunnin ajan. Sitten alennetaan paine 2 tunnin kuluessa normaaliin. Reaktiomassa jälkikondensoidaan 2 tunnin ajan käyttäen lievää typpikaasuvirtaa ja sekoitusta käyttämättä painetta.

Paineettoman jälkikondensoinnin päätyttyä lasketaan lämpötila arvoon $180-200^{\circ}\text{C}$ ja sulate puristetaan hammaspyöräpumpun avulla suulakkeen läpi monofiiliksi, jäädytetään ja granuloidaan.

Saadulla granulaatilla on sulamisalue $95-102^{\circ}\text{C}$, mitattu KOFLER-kuumapöytämikroskoopin avulla ja suhteellinen liuosviskositeetti 1,45 mitattuna lämpötilassa 25°C 0,5 %:ssa m-kresoli-liuoksessa Ostwald-viskosimetrin avulla.

Tässä esimerkissä käytettyä atselaiinihappo-heksametyleenidiamiini-suolaa valmistetaan nimellä EMEROX 1144 kaupasta saatavasta atselaiinihappo-lajista seuraavasti:

1 mooli (190,0 g) EMEROX 1144 liuotetaan paluujäädyttäjän alapuolella isopropanoliin ja siihen lisätään sekoittaen 1,02 moolia (118,5 g) heksametyleenidiamiinia, joka myös on liuotettu isopropanoliin. Muodostuu valkea sakka, joka suodatetaan ja kuivataan. Saadulla atselaiinihappo-heksametyleenidiamiini-suolalla (6.9-suola) on sulamisalue $150-152^{\circ}\text{C}$ ja pH-arvo 7,6 mitattuna 1 % vesiliuoksessa.

Esimerkki 2

Esimerkissä 1 esitetyissä polykondensaatio-olosuhteissa saatetaan reagoimaan

| | | |
|-----|------------|---|
| 300 | paino-osaa | kaprolaktaamia |
| 100 | " | AH-suolaa |
| 300 | " | lauriinilaktaamia |
| 300 | " | atselaiinihappo-heksametyleenidiamiini-suolaa |
| 12 | " | adipiinihappoa, polymerointiastetta säätelevänä |
| 100 | " | tisl. vettä |

Saadaan kopolyamidi, jolla on sulamisalue välillä 90-95°C, mitattuna KOFLEK-kuumapöytä-mikroskoopilla.

Esimerkki 3

Esimerkissä 1 kuvatulla tavalla valmistetaan seuraavista aineosista kopolyamidi, jolla on sulamisalue 85-90°C:

| | | |
|-----|------------|--|
| 300 | paino-osaa | kaprolaktaamia |
| 150 | " | AH-suolaa |
| 400 | " | lauriinilaktaamia |
| 150 | " | sebasiinihappo-heksametyleenidiamiini-suolaa (6.10-suola) |
| 12 | " | adipiinihappoa |

Esimerkki 4

Esimerkissä 1 kuvatuissa polykondensaatio-olosuhteissa annetaan seuraavien aineosien reagoita

| | | |
|-----|------------|---|
| 300 | paino-osaa | kaprolaktaamia |
| 150 | " | AH-suolaa |
| 400 | " | lauriinilaktaamia |
| 150 | " | dodekaanidikarboksyyl-heksametyleenidiamiini- suola (6.12-suola) |
| 12 | " | adipiinihappoa |
| 100 | " | tisl. vettä |

Saadaan kopolyamidi, jonka sulamisalue on 95-102°C.

Käytetty 6.12-suola valmistetaan kuten esimerkissä 1 on esitetty kaupasta saatavista aineosista.

Esimerkki 5

Esimerkissä 1 kuvatuissa polykondensaatio-olosuhteissa valmistetaan

seuraavista aineosista kopolyamidi, jolla on sulamisalue välillä 100-110°C:

| | | |
|-------|------------|---|
| 300 | paino-osaa | kaprolaktaamia |
| 150 | " | AH-suolaa |
| 350 | " | lauriinilaktaamia |
| 135,5 | " | brassyliihappoa (C ₁₃ -dikarboksyliihappo) |
| 64,5 | " | heksametyleenidiamiinia |
| 12 | " | adipiinihappoa |

Esimerkit 6-15

Esimerkissä 1 esitetyn menetelmän mukaisesti valmistetaan kopolyamidit seuraavassa taulukossa 1 esitetyistä lähtöaineista. Tällöin käytetään seuraavia lyhennyksiä:

| | | |
|------|---|--|
| 6 | = | kaprolaktaami |
| 12 | = | lauriinilaktaami |
| 6.6 | = | AH-suola |
| 6.9 | = | heksametyleenidiamiini-atselaiinihappo-suola |
| 6.10 | = | heksametyleenidiamiini-sebasiinihappo-suola |
| 6.12 | = | heksametyleenidiamiini-dodekaanidikarboksyliihappo-suola |
| 6.13 | = | heksametyleenidiamiini-brassyliihappo-suola |

Saatujen kopolyamidien sulamislämpötilat esitetään myös taulukossa 1.

Eri esimerkeissä voivat käytettyjen perusaineosien määrät vaihdella yleensä n. \pm 3 % ja vähintään n. 1,5 % ilman, että saatujen kopolyamidien ominaisuudet olennaisesti muuttuvat epäedullisesti.

Taulukko 1

| Esimerk- ki | Monomeerikokoomus | | | Sulamisalue | | | |
|----------------|-------------------|---------|----------|-------------|-----------|-----------|-----------|
| | % 6 | % 12 | % 6.6 | % 6.9 | % 6.10 | % 6.12 | % 6.13 |
| 6 | 25 | 35 | 20 | 20 | - | - | - |
| 7 | 30 | 20 | 20 | 30 | - | - | - |
| 8 | 30 | 30 | 20 | 20 | - | - | - |
| 2 | 30 | 30 | 10 | 30 | - | - | - |
| 9 | 30 | 35 | 15 | 20 | - | - | - |
| 10 | 30 | 40 | 15 | 15 | - | - | - |
| 11 | 30 | 40 | 10 | 20 | - | - | - |
| 1 | 35 | 35 | 15 | 15 | - | - | - |
| 12 | 30 | 35 | 15 | - | 20 | - | - |
| 13 | 30 | 30 | 10 | - | 30 | - | - |
| 3 | 30 | 40 | 15 | - | 15 | - | - |
| 14 | 30 | 30 | 10 | - | - | 30 | - |
| 15 | 30 | 35 | 15 | - | - | 20 | - |
| 4 | 30 | 40 | 15 | - | - | 15 | - |
| 5 | 30 | 35 | 15 | - | - | - | 20 |

Vertailukoe1:

Tässä vertailukokeessa vertaillaan erään keksinnön mukaisen kopolyamidin tarttumiskykyä kopolyamidiin, joka sisältää perusaineosina kaprolaktaamia, lauriinilaktaamia ja AH-suolaa.

Keksinnön mukaisena kopolyamidina käytetään esimerkin 13 mukaista kopolyamidia, jolla on sulana viskositeetti 3000 poisea lämpötilassa 140°C.

Vertailukopolyamidina käytetään seuraavista polyamidia muodostavista perusaineosista muodostettua kopolyamidia:

30 % kaprolaktaami

45 % lauriinilaktaami

25 % AH-suola

Tämän kopolyamidin sulamislämpötila on 110-120°C ja sula-viskositeetti on 2000 poisea lämpötilassa 140°C.

Polyamidit jauhetaan kumpikin jäähdyttären ja jaetaan seulomalla jakeisiin 0-200 nm.

Kumpikin jauhejauhe painetaan kaupasta saatavalle kovikekankaalle käyttären päällystysteollisuudessa käytettyä jauhepistekonetta ja käyttären päällystysmäärää 16 ± 1 g/m² 11-meshin-rasterilla.

Näin saadut kovikekankaat silitetään vaatetusteollisuudessa käytettävällä sähkösilitysprässillä, jossa on polyesteri/puuvilla-pinta-kerros vaihdellen levyjen lämpötiloja ja prässäysaikaa käyttären vakiota prässin painetta 350 p/cm².

Repimiskoneen avulla mitataan 2,5 cm leveän laminaattiliuskan kuorimislujuus.

Mitattiin taulukossa 2 esitetyt kuorimislajuudet (p/2,5 cm).

Taulukko 2

| Prässäys- aika (sek) | Silitysprässin levyjen lämpötilat (°C) | | | | | |
|----------------------------|--|------|------|------|------|-------------|
| | 110 | 120 | 130 | 140 | 150 | |
| 6 | 400 | 700 | 600 | 800 | 900 | Keksintö |
| | - | - | 100 | 200 | 200 | Vertailukoe |
| 10 | 500 | 900 | 900 | 900 | 1200 | Keksintö |
| | - | - | 200 | 300 | 400 | Vertailukoe |
| 15 | 700 | 1100 | 1100 | 1200 | 1200 | Keksintö |
| | - | - | 300 | 400 | 700 | Vertailukoe |
| 18 | 700 | 1200 | 1000 | 1100 | 1600 | Keksintö |
| | - | - | 350 | 500 | 800 | Vertailukoe |

Taulukosta ilmenee, että jo sängen alhaisissa silitysprässin levyjen lämpötiloissa ts. varsin alhaisissa saumauslämpötiloissa 110-120°C saavutetaan erittäin hyvä tarttuvuus, kun taasen näissä saumauslämpötiloissa käytettäessä tunnettuja kopolyamideja ei vielä synny mitään tarttumista. Tunnetulla kopolyamidilla saavutetaan vasta korkeammassa saumauslämpötiloissa hyvä tarttuvuus.

Vertailukoe 2:

Tässä vertailukokeessa käytetään niitä saksalaisessa hakemusjulkaisussa 2 204 492 esitettyjä esimerkkejä, joissa on mainittu alhaisimmat sulamis- ja pehmenemislämpötilat mitattuina Vikatpenetrometri- ja/tai rengas-kuula-menetelmällä:

1. DE-OS 2 204 492:n esimerkin 8 toistaminen

Koostumus: 18,5 paino-% heksametyleenidiamiini/tereftaalihappo-PA
 47,5 " PA 6 (kaprolaktaami)
 34,0 " PA 12 (lauriinilaktaami)

Muut

lisäykset: Ei muita.

Valmistus: Samalla tavalla kuin esimerkeissä 1 ja 2 on esitetty.

Tämän esimerkin mukaisella tuotteella todettiin seuraavat tunnusomaiset arvot:

Viskositeettiluku 1): 162

Sulamisalue 2): 107-112°C.

Julkaisu esittää seuraavat tunnusomaiset arvot:

Suhteellinen viskositeetti: 61,0
 Vikat-sulamispiste: 58-100°C
 Kuula-rengas-sulamispiste: 170°C.

2. DE-OS 2 204 492:n esimerkki 14

Koostumus: 52,5 paino-% PA 6,9
 42,5 " PA 6
 5 " PA 12

Tämä polyamidikoostumus vastaa seuraavia monomeerikoostumuksia:

62,86 paino-osaa heksametyleenidiammoniumatselaattia

33,23 paino-osaa kaprolaktaamia

3,91 paino-osaa lauriinilaktaamia

100,00 paino-osaa

Muut

lisäykset: 0,044 paino-osaa heksametyleenidiamiinia

0,31 paino-osaa etikkahappoa

Valmistus: Samalla tavalla kuin on esitetty esimerkissä 14.

Tämän esimerkin mukaisilla tuotteilla todettiin seuraavat tunnusomaiset arvot:

Viskositeetiluku 1): 110

Sulamisalue 2): 134-138°C.

Julkaisu esittää seuraavat arvot:

Suhteellinen viskositeetti: 26,5

Vikat-sulamispiste: 127,5-145,5°C

Kuula-rengas-sulamispiste: 130°C.

3. DE-OS 2 204 492:n esimerkki 17

Koostumus: 48,6 paino-% PA 6,9
 40,4 " PA 6
 10,9 " PA 12

Tämä polyamidikoostumus vastaa monomeerikoostumusta:

51,87 paino-osaa heksametyleenidiammoniumatselaattia

37,96 paino-osaa kaprolaktaamia

10,71 paino-osaa lauriinilaktaamia

100,00 paino-osaa

Muut

lisäykset: 0,044 paino-osaa heksametyleenidiamiinia
0,31 paino-osaa etikkahappoa

Valmistus: Kuten esimerkissä 14.

Tällä tuotteella todettiin seuraavat tunnusomaiset arvot:

Viskositeettiluku 1): 112
Sulamisalue 2): 122-127°C.

Julkaisu esittää seuraavat tunnusomaiset arvot:

Suhteellinen viskositeetti: 34,6
Vikat-sulamispiste: 121-130,5°C
Kuula-rengas-sulamispiste: 138°C.

4. Vertailu keksinnön mukaisen esimerkin 3 kanssa

Kolme edellä mainittua esimerkkiä verrattiin esillä olevan keksinnön selityksen esimerkin 3 mukaiseen kopolyamidiin:

Koostumus: 30,0 paino-osaa kaprolaktaamia
15,0 paino-osaa AH-suolaa
40,0 paino-osaa lauriinilaktaamia
15,0 paino-osaa heksametyylidiammoniumsebasaattia (6,10-
100,00 paino-osaa suolaa)

Muut

lisäykset: 1,2 paino-osaa adipiinihappoa

Valmistus: Kuten esimerkissä 1.

Tunnusomaiset arvot:

Viskositeettiluku 1): 92
Sulamisalue 2): 85-90°C.

5. Kopolyamidien kiinnittäminen saumattavaan kankaaseen

Kaikki edellä kohdissa 1)-4) esitetyt kopolyamidit jauhettiin jäähdyttäen nestemäisellä tyypellä. Jauhettua ainetta seulomalla valmistettiin jauhefraktioita 0-200 µm, jotka sitten jauhepistelaitteella (systeemi CARATSCH) levitettiin saumttavalle kankaalle. Tämän tekniikan on esim. Schaaf kuvannut julkaisussa "Textilveredlung" 9, (1974), s. 19.

Laite käsitti esilämmitysvalssin, gravyyrivalssin, jossa oli 11-mesh-rasteri ja 3 m pitkä sintrauskanava, jossa oli infrapunalämmitys. Polyamidipisteiden tasaisen sintrauksen saamiseksi aikaan oli eri tuotteilla pakko käyttää seuraavia olosuhteita:

Taulukko 3

| | | | | |
|---|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| DE-OS 2 204 492 mukainen tuote (esimerkki) | 8 | 14 | 17 | - |
| Esimerkin mukainen tuote | - | - | - | 3 |
| Esilämmitysvalssin lämpötila (°C) | 230 | 230 | 230 | 230 |
| Sintrauskanavan lämpötila (°C) (infrapunasäteet) | 380 | 380 | 380 | 350 |
| Saumattavan kankaan pinnan maksimilämpötila (°C) (mitattu termopaperilla) | 200-210 | 160-170 | 150-160 | 104-110 |
| Kulkunopeus | 8 m/min. | 8 m/min. | 8 m/min. | 8 m/min. |
| Polyamidin levitetty paino | 19 g/m ² | 19 g/m ² | 19 g/m ² | 19 g/m ² |

6. Saumaukseen valmennetun kankaan yhteenpuristaminen päällyskankaan kanssa.

Saumattavat kankaat, jotka oli taulukossa 3 esitetyissä olosuhteissa päällystetty eri kopolyamideilla, puristettiin sähköisesti lämmitetyssä puristimessa yhteen päällyskankaan kanssa käyttäen 350 g/m² vakiopuristuspainetta aika/lämpötilaohjelman mukaisesti.

Näin valmistetuista laminaateista leikattiin 5 cm leveät nauhat ja nämä koestettiin repimiskoneessa repimislujuuteen nähden.

Eri puristusolosuhteilla ja tuotteilla saadut repimislujuudet ilmaistuina kp/5 cm:na ilmenevät taulukosta 4 (keskiarvoja):

Taulukko 4

| Puristus- aika sek. | Puristimen levyn lämpötila (°C) | | | | Esimerkin mukainen tuote |
|------------------------|---------------------------------|------------|------------|------------|-----------------------------|
| | 110 | 120 | 130 | 140 | |
| 6 | 0,1 (99°) | 0,2 (105°) | 0,2 (114°) | 0,4 (120°) | VIII DE-OS 2 204 492 |
| | 0,2 | 0,4 | 0,8 | 0,9 | XIV " |
| | 0,3 | 0,7 | 0,7 | 1,1 | XVII " |
| | 0,4 | 1,2 | 1,2 | 1,6 | 3 |
| 10 | 0,2(100°) | 0,3 (110°) | 0,4 (120°) | 0,6 (130°) | VIII |
| | 0,7 | 1,0 | 1,1 | 1,6 | XIV |
| | 0,7 | 1,1 | 1,3 | 1,4 | XVII |
| | 1,0 | 1,7 | 1,9 | 2,5 | 3 |
| 15 | 0,4 (102°) | 0,4 (114°) | 0,5 (121°) | 0,9 (132°) | VIII |
| | 0,3 | 0,8 | 1,5 | 2,1 | XIV |
| | 1,1 | 1,2 | 1,6 | 1,9 | XVII |
| | 1,5 | 1,9 | 2,2 | 2,3 | 3 |

Huomautus:

Lämpötila-arvot suluiissa ovat nk. sauman loppulämpötilat, eli ne lämpötilat, jotka puristusajan lopussa on lämpöelementeillä mitattu saumattavan kankaan ja päällyskankaan välissä (siis kopolyamidin kohdalla).

7. Yhteenveto

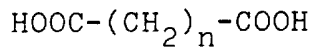
Suoritetuista vertailukokeista ilmenee selvästi, että keksinnön mukaiset kopolyamidit soveltuvat olennaisesti paremmin kuumalle herkkien tekstiilien kuumasaumaukseen kuin DE-OS 2 204 492 mukaiset kopolyamidit. Levittämisellä ja kuumasaukauksella saadaan aikaan olennaisesti suurempia repimisloujuuksia olennaisesti alhaisemmissa lämpötilaolosuhteissa.

Huomautus:

1. Viskositetttiluku DIN 53 727 mukaisesti:
Viskositeetin määrittäminen liuoksessa; polyamidit laimeana liuoksena.
2. Sulamisalue DIN 53 736 mukaisesti:
Osittain kiteisten synteettisten aineiden sulamislämpötilan visuaalinen määrittäminen.

Patenttivaatimukset

1. Kopolyamidi, joka sisältää kaprolaktaamia, lauriinilaktaamia ja adipiinihappoista heksametyleenidiamiinia perusaineosina, t u n n e t t u siitä, että se muina perusaineosina sisältää alifaattisen dikarboksyylihapon heksametyleenidiamiinisuolaa, jonka dikarboksyylihapon kaava on



I

jossa n tarkoittaa lukuja 7, 8, 10 tai 11,

jolloin perusaineosat on polymeroitu käyttäen kopolymeraatissa seuraavia ainemääriä:

| | | |
|---|-------|---------|
| kaprolaktaami | 25-35 | paino-% |
| lauriinilaktaami | 20-40 | " |
| adipiinihappoinen heksametyleenidiamiini | 8-25 | " |
| kaavan I mukaisen hapon heksametyleenidiamiinisuola | 10-40 | " |

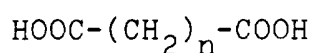
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kopolyamidi, t u n n e t t u siitä, että perusaineosat on polymeroitu käyttäen kopolymeraatissa seuraavia ainemääriä:

| | | |
|---|-------|---------|
| kaprolaktaami | n. 30 | paino-% |
| lauriinilaktaami | 30-40 | " |
| adipiinihappoinen heksametyleenidiamiini | 10-15 | " |
| kaavan I mukaisen hapon heksametyleenidiamiinisuola | 15-30 | " |

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen kopolyamidi, t u n n e t t u siitä, että perusaineosaa, joka on kaavan I mukaisen dikarboksyylihapon heksametyleenidiamiinisuola, käytetään polymeroinnissa 20-30 paino-%.

Patentkrav

1. Kopolyamid innehållande kaprolaktam, laurinlaktam och adipinsur hexametylendiamin som grundbeståndsdelar, k ä n n e t e c k n a d av att den som övriga grundbeståndsdelar innehåller ett hexametylendiaminsalt av en alifatisk dikarboxylsyra med formeln



I

vari n betecknar talen 7, 8, 10 eller 11, varvid grundbeståndsdelarna är polymeriserade med användning av följande ämnesmängder i kopolymerisatet:

| | |
|---|--------------|
| kaprolaktam | 25-35 vikt-% |
| laurinlaktam | 20-40 " |
| adipinsur hexametylen- diamin | 8-25 " |
| hexametylendiaminsalt av syran med formeln I | 10-40 " |

2. Kopolyamid enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d av att grundbeståndsdelarna är polymeriserade med användning av följande ämnesmängder i kopolymerisatet:

| | |
|---|--------------|
| kaprolaktam | ca 30 vikt-% |
| laurinlaktam | 30-40 " |
| adipinsur hexametylen- diamin | 10-15 " |
| hexametylendiaminsalt av syran med formeln I | 15-30 " |

3. Kopolyamid enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k -
n a d av att den grundbeståndsdel, som utgöres av hexametylendi-
aminsaltet av dikarboxylsyran med formeln I, användes i en mängd
av 20-30 vikt-% vid polymerisationen.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Saksan Liittotasavalta-Förbundsrepubliken
Tyskland(DE) 2 204 492 (C 08 g 20/00). USA(US) 3 037 001 (260-78), 3 355 409
(260-29.6). 3 515 702 (C 08 g 20/10).