

089 29/02



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 47304

Kl. 39 ^{65,20/02}
Kl. internat. C 08 g

SNIA VISCOSA
Società Nazionale Industria
Applicazioni Viscosa S. p. A.
Mediolan, Włochy

Sposób wytwarzania poliamidów odpornych na działanie światła

Patent trwa od dnia 30 czerwca 1961 r.

Pierwszeństwo: 2 lipca 1960 r. (Włochy)

Wiadomo, że przedza poliamidowa wystawiona na działanie światła podlega znacznemu rozkładowi, który jest szczególnie wyraźny wtedy, gdy przedza ta zawiera dwutlenek tytanu jako środek matujący. Wrażliwość przedzy na działanie światła zwiększa się z zawartością dwutlenku tytanu i przy zawartości 0,4—3% w stosunku wagowym następuje bardzo szybki rozkład.

W celu zmniejszenia katalicznego działania dwutlenku tytanu na rozkład poliamidów pod wpływem światła, proponowano dodawać do polimeru sole manganu. W tym celu stosuje się nieorganiczne sole manganu, zwłaszcza fosforan, które są trwałe w temperaturze, w której polimer wytwarza się, stapia i wytłacza. Następnym warunkiem jest użycie takich soli manganu, które nie barwią polimeru w sposób wyraźny.

Nie stosowano dotychczas żadnych związków organicznych manganu, gdyż są one bardzo wrażliwe na temperaturę, w której prowadzi się polimeryzację oraz są one wrażliwe na obecność kwasu octowego i innych kwasów stosowanych przeważnie jako stabilizatory ograniczające długość łańcucha polimeru. Proponowano również stosować do tego celu szczawian manganu, który co prawda jest związkiem trwałym w temperaturach polimeryzacji, ale reaguje z kwasem octowym w obecności wody, tworząc octan manganu, który pod wpływem ciepła i w obecności wody brązowieje i zabarwia polimer.

Celem wynalazku jest wytwarzanie poliamidów, zwłaszcza polimeru kaprolaktamu, o zwiększonej odporności na działanie światła. Cel ten osiąga się według wynalazku w ten sposób, że do poddawanego polimeryzacji monomeru (lub

roztworu monomerów) dodaje się wodny roztwór produktu reakcji organicznego kwasu dwukarboksylowego i soli manganowej, w stosunku stechiometrycznym odpowiadającym jednozasadowej soli manganowej z użytym kwasem organicznym.

Jako kwas dwukarboksylowy stosuje się kwas adypinowy lub sebacynowy, zaś jako sól manganową — węglan manganu. Wytwarzanie soli manganowej odpowiedniego kwasu organicznego prowadzi się przez mieszanie w środowisku wodnym odpowiedniej ilości węglanu manganowego i kwasu organicznego i ogrzanie roztworu do temperatury wrzenia, aż do całkowitego wydzielienia dwutlenku węgla.

Oddzielanie jednozasadowej soli manganu z roztworu przez krystalizację jest bardzo trudne i wcale nie jest wskazane. Jeżeli są stosowane zwyczajne metody, np. studzenie roztworu lub dodawanie czynnika nierozpuszczającego ale mieszającego się z wodą, jak np. alkoholu metylowego, przeważnie wytrąca się mieszanina soli jednozasadowej i dwuzasadowej łącznie z wolnym kwasem. Zastosowanie takiej mieszaniny przy polimeryzacji, przy której jest np. stosowany kwas octowy jako czynnik stabilizujący długość łańcucha, powoduje zabarwienie polimeru.

Ilość użytego roztworu w przeliczeniu na jednozasadową sól manganową powinna wynosić w stosunku do monomeru podlegającego polimeryzacji od 0,006 — 0,08% przy czym najlepsze rezultaty otrzymuje się przy 0,025 — 0,035% dla soli kwasu adypinowego oraz 0,035 — 0,05% dla soli kwasu sebacynowego.

Roztwór produktu reakcji dwuzasadowej soli organicznej i soli manganowej dodaje się do monomeru lub roztworu monomerów razem ze stabilizatorem łańcucha, katalizatorem (o ile jest on potrzebny) i czynnikiem matującym i proces polimeryzacji prowadzi się w zwykły sposób metodą periodyczną lub ciągłą. Jeżeli monomerem jest kaprolaktam, proces prowadzi się przez ogrzewanie, przynajmniej w stadium wstępnym, w obecności wody w ilości co najmniej 0,1% wagowo w stosunku do monomeru, w temperaturze 180°—350°C korzystnie 240°—300°C, aż do otrzymania odpowiedniej lepkości (przeważnie w ciągu 6—36 godzin), przy czym ewentualnie stosuje się ciśnienie 1—20 atm., przy czym w trakcie procesu ciśnienie to redukuje się, a nawet czasem w końcowym stadium reakcji stosuje podciśnienie.

Jeżeli monomerem jest adypinian heksametylenodwuaminy lub metaksyllienodwuaminy stosuje się początkowo ogrzewanie w obecności dostatecznej ilości wody, aby utrzymać płynność masy (najlepiej w ilości 30—60% w stosunku do wagi monomeru) w naczyniu zamkniętym w temperaturze co najmniej 180°C, korzystnie 180—240°C pod ciśnieniem 2—20 atm., aż otrzyma się polimer o stosunkowo małym ciężarze cząsteczkowym, po czym obniża się wytworzone ciśnienie w naczyniu zamkniętym i kontynuuje ogrzewanie w temperaturze 240—350°C, korzystnie 260—290°C, ewentualnie w strumieniu gazu obojętnego lub pod zmniejszonym ciśnieniem, aż do otrzymania odpowiedniej lepkości, co osiąga się przeważnie w ciągu 1—10 godzin; Jeżeli monomerem jest kwas 11-aminoundekanowy, ogrzewa się mieszaninę monomeru i wody (w ilości 10—300%, korzystnie 20—60% w stosunku do wagi monomeru), w zamkniętym naczyniu, w temperaturze 150—230° pod ciśnieniem 3—15 atm., aż do otrzymania polimeru o stosunkowo małym ciężarze cząsteczkowym, po czym ciśnienie odpuszcza się i kontynuuje ogrzewanie w temperaturze 190—320°C, korzystnie 230—280°C, ewentualnie w strumieniu gazu obojętnego lub pod zmniejszonym ciśnieniem aż do otrzymania wymaganej lepkości, co przeważnie osiąga się w ciągu 2—15 godzin. Polimer można również wytworzyć z roztworu lub zawiesiny monomeru w wodzie, rozpylenie tego roztworu lub zawiesiny, szybkie odparowanie wody przez styczność z powierzchnią ogrzaną do temperatury co najmniej 180°C, powodując wytworzenie się polimeru o stosunkowo małym ciężarze cząsteczkowym, a następnie zakończenie kondensacji, jak to podano powyżej.

Otrzymuje się białe polimery, które dają prędkę odporną na światło nawet przy użyciu dużej zawartości (2—3%) na wagę TiO_2 jako środka matującego.

Podane przykłady wyjaśniają bliżej wynalazek, jednak nie ograniczają go.

Przykład I. Do dwudziestolitrowego autoklawu wprowadza się 13 kg kaprolaktamu, 600 g wody, 20 g kwasu octowego lodowatego, 58,5 g dwutlenku tytanu typu Anatase oraz 100 ml wodnego roztworu zawierającego 4,07 g adypinianu manganowego w postaci soli jednozasadowej, otrzymanego przez reakcję w temperaturze wrzenia aż do całkowitego wydzielienia dwutlenku węgla, wodnego roztworu 3,45 g kwasu adypinowego z 1,36 g świeżo otrzymanego węglanu manganowego.

W ciągu 2 godzin doprowadza się zawartość autoklawu do temperatury 260°C, przy czym odpuszcza się parę i utrzymuje tę temperaturę przy ciśnieniu atmosferycznym przez 14 godzin, stosując mieszanie. Wtedy przy zastosowaniu pompy próżniowej doprowadza się ciśnienie w autoklawie stopniowo w ciągu 2 godzin do ostatecznego ciśnienia 250 mm Hg. Utworzony polimer usuwa się za pomocą ciśnienia gazu obojętnego, po czym studzi go i tnie na regularne granulki.

Otrzymany polimer ma wygląd zupełnie białej i posiada względną lepkość 2,65 w roztworze kwasu siarkowego (o stężeniu 1%). Po usunięciu z polimeru pozostałości monomeru przez przemycie i po wysuszeniu, przędzie się z niego nici na przędzarkach zaopatrzonych w ogrzewane dysze, na miano 15 den nici pojedynczej oraz 30 den nici 6-krotnej.

Odporność na światło określono spadkiem wytrzymałości na zerwanie taśmy wymytej i ustalonej, przygotowanej z przędzy podlegającej próbie, po naświetleniu w aparacie Fade-Ometer firmy Atlas Electric Devices Co., Chicago, w warunkach określonych przez ASTM Standards on Textile Materials, Designation D 506, 50 T, wydanie 1951 str. 174 i następne.

Odporność na światło przędzy otrzymanej z tego polimeru jest bardzo dobra. Po 100 godzinach naświetlania w aparacie Fade-Ometer przeciętna wytrzymałość na rozerwanie spadła o 4% dla miana 15/1 oraz 5% dla miana 30/6, podczas gdy przędzy z polimeru otrzymanego w tych samych warunkach, ale bez dodatku jednozasadowego adypinianu manganowego, wykazuje po 100 godzinach takiego naświetlania przeciętny spadek wytrzymałości na rozerwanie 43% dla miana 15/1 oraz 57% dla miana 30/6.

Przykład II. Postępuje się podobnie jak w przykładzie I, z tą różnicą, że stosuje się 280 g (2% w stosunku do wagi monomeru) dwutlenku tytanu typu Anatase.

Otrzymany polimer jest biały i posiada względną lepkość 2,84 w roztworze kwasu siarkowego.

Przeciętny spadek wytrzymałości na rozerwanie przędzy otrzymanej z tego polimeru po 100 godzinnym naświetlaniu w aparacie Fade-Ometer, w warunkach opisanych w przykładzie I, wyniósł 5% dla miana 15/1 i 9% dla miana 40/10 w stosunku do przeciętnego spadku wytrzymałości wynoszącego 41% dla miana 15/1 i 70% dla miana 40/10 dla przędzy otrzymanej z polimeru

w tych samych warunkach ale bez dodatku jednozasadowego adypinianu manganowego.

Przykład III. Postępuje się podobnie jak w przykładzie I, z tą różnicą, że stosuje się 58,5 g dwutlenku tytanu typu Anatase. Ten typ TiO_2 stanowi produkt firmy British Titan Products, traktowany w specjalny sposób w celu polepszenia jego odporności na światło.

Otrzymany polimer jest biały i posiada względną lepkość 2,72 w roztworze kwasu siarkowego.

Przeciętny spadek wytrzymałości na rozerwanie przędzy otrzymanej z tego polimeru po 100 godzinnym naświetlaniu w aparacie Fade-Ometer, w warunkach opisanych w przykładzie I, wyniósł 2% dla miana 15/1 i 4% dla miana 30/6 w stosunku do przeciętnego spadku wytrzymałości 29% dla miana 15/1 i 42% dla miana 30/6 otrzymanego przy przędzy z polimeru otrzymanego w tych samych warunkach, ale bez dodatku jednozasadowego adypinianu manganowego.

Przykład IV. Postępuje się jak w przykładzie I, z tą różnicą, że stosuje się 58,5 g dwutlenku tytanu typu Unitane 0/310. Ten typ dwutlenku tytanu jest produkowany przez American Cyanamid Corp. i jest traktowany w specjalny sposób dla polepszenia jego odporności na światło.

Otrzymany polimer jest biały i posiada względną lepkość 2,69 w roztworze kwasu siarkowego.

Przeciętny spadek wytrzymałości na rozerwanie przędzy otrzymanej z tego polimeru po 100-godzinym naświetlaniu w aparacie Fade-Ometer, w warunkach opisanych w przykładzie I, wyniósł 1% dla miana 15/1 i 3% dla miana 30/6 w stosunku do przeciętnego spadku wytrzymałości wynoszącego 25% dla miana 15/1 i 38% dla miana 30/6 dla przędzy z polimeru otrzymanego przy tych samych warunkach, ale bez dodatku jednozasadowego adypinianu manganowego.

Przykład V. Postępuje się jak w przykładzie I, z tą różnicą, że stosuje się jako stabilizator odnośnie działania światła 300 ml gorącego wodnego roztworu (w temperaturze 90°C) zawierającego 5,97 g jednozasadowego sebacynianu manganowego otrzymanego przez reakcję, aż do całkowitego wydzielenia dwutlenku węgla wodnego roztworu 5,25 g kwasu sebacynowego wraz z 1,36 g świeżo otrzymanego węglanu manganowego.

Otrzymany polimer jest biały i posiada względną lepkość 2,71 w roztworze kwasu siarkowego.

Przeciętny spadek wytrzymałości na rozerwanie przędzy otrzymanej z polimeru po 100-godzinnym naświetlaniu w aparacie Fade-Ometer, w warunkach opisanych w przykładzie I, wyniósł 5% dla miana 15/1 i 6% dla miana 30/6, co stanowi dużo lepszy rezultat niż otrzymany z przędzy wykonaną z polimeru wytworzonego bez dodatku jednozasadowego sebacynianu manganowego (patrz przykład I).

Przykład VI. Do 20-litrowego autoklawu wprowadza się 8 kg adypinianu heksametylenodwuaminy, zawierającego 0,32% wagowo kwasu octowego, 0,45% wagowo dwutlenku tytanu typu Anatase, 4,450 kg wody destylowanej i 61,5 ml wodnego roztworu zawierającego 2,50 g jednozasadowego adypinianu manganowego przygotowanego, jak podano w przykładzie I.

Zawartość autoklawu doprowadza się do temperatury 110°C usuwając przez destylację 50% zawartości wody, po czym podnosi się temperaturę w ciągu około 1 godziny do 180°C przy ciśnieniu 5 atm. Następnie podnosi się temperaturę do 250°C utrzymując ciśnienie przy 5 atm. przez odprowadzenie nadmiaru gazu. Z kolei stopniowo obniża się ciśnienie w ciągu 1 godziny do ciśnienia atmosferycznego, doprowadzając masę do temperatury 275°C i utrzymując następnie w tych warunkach w ciągu 2 godzin z zastosowaniem mieszania. Następnie przez zastosowanie podciśnienia doprowadza się stopniowo ciśnienie w autoklawie w ciągu 1 godziny do końcowego ciśnienia kilku mm Hg i utrzymuje na tym poziomie przez następne pół godziny. Ostatecznie wyrównuje się ciśnienie przy użyciu suchego gazu obojętnego i wytworzony polimer wytłacza, studzi i tnie na regularne granulki.

Otrzymany polimer jest biały i posiada istotną lepkość 1,12 w roztworze metakrezolu.

Przeciętny spadek wytrzymałości na rozerwanie przędzy otrzymanej z tego polimeru po 100-godzinnym naświetlaniu w aparacie Fade-Ometer, w warunkach opisanych w przykładzie I, wyniósł 4% dla miana 15/1 i 6% dla miana 30/6 w stosunku do przeciętnego spadku wytrzymałości wynoszącego 32% dla miana 15/1 i 48% dla miana 30/6, które stwierdzono dla przędzy z polimeru otrzymanego w tych samych warunkach, ale bez dodatku jednozasadowego adypinianu manganowego.

Przykład VII. Postępuje się podobnie jak w przykładzie VI, z tą różnicą, że stosuje się 8 kg adypinianu m-ksylilenodwuaminy.

Polimeryzację prowadzi się według opisu w przykładzie VI dla adypinianu heksametylenodwuaminy.

Otrzymany polimer jest biały i posiada istotną lepkość 0,96 w roztworze metakrezolu.

Przeciętny spadek wytrzymałości na rozerwanie przędzy otrzymanej z tego polimeru po 100-godzinnym naświetlaniu w aparacie Fade-Ometer, w warunkach opisanych w przykładzie I, wyniósł 6% dla miana 15/1 i 8% dla miana 30/6, w stosunku do przeciętnego spadku wytrzymałości wynoszącego 52% dla miana 15/1 i 58% dla miana 30/6, które stwierdzono dla przędzy z polimeru otrzymanego w tych samych warunkach, ale bez dodatku jednozasadowego adypinianu manganowego.

Przykład VIII. Postępuje się jak w przykładzie V, z tą różnicą, że stosuje się 13 kg kwasu 11-aminoundekanowego, zawierającego 0,28% wagowo kwasu octowego, 58,5 g (0,45% wagowo) dwutlenku tytanu typu Anatase, 4,250 kg wody destylowanej i 300 ml gorącego (90°C) wodnego roztworu zawierającego 5,97 g jednozasadowego sebacynianu manganowego otrzymanego jak opisano w przykładzie V.

Zawartość autoklawu doprowadza się do temperatury 180°C i do ciśnienia 8 atm. w ciągu około 2 godzin, po czym podnosi się temperaturę do 225°C, utrzymując ciśnienie 8 atm. przez odprowadzanie nadmiaru gazu. Następnie obniża się ciśnienie stopniowo do ciśnienia atmosferycznego w ciągu około 2 godzin, doprowadza masę do temperatury 280°C i utrzymuje w tych warunkach w ciągu następnych 4 godzin przy zastosowaniu mieszania. Z kolei do autoklawu wprowadza się słaby strumień gazu obojętnego w ciągu pół godziny i wytworzony polimer wytłacza, studzi i tnie na regularne granulki.

Otrzymany polimer jest biały i posiada istotną lepkość 1,03 w metakrezolu.

Przeciętny spadek wytrzymałości na rozerwanie przędzy wytworzonej z tego polimeru po 100-godzinnym naświetlaniu w aparacie Fade-Ometer, w warunkach opisanych w przykładzie I, wyniósł 3% dla miana 15/1 i 4% dla miana 30/6, w stosunku do przeciętnego spadku wytrzymałości wynoszącego 33% dla miana 15/1 i 42% dla miana 30/6, które stwierdzono dla przędzy z polimeru otrzymanego w tych samych warunkach, ale bez dodatku jednozasadowego sebacynianu manganowego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania poliamidów odpornych na działanie światła przez dodatek do monomeru lub monomerów przed ich polimeryzacją soli manganowej, znamienny tym, że jako sól manganową stosuje się wodny roztwór produktu reakcji organicznego kwasu dwukarboksylowego z węglanem manganu w stosunku stechiometrycznym odpowiadającym jednozasadowej soli manganowej powyższego kwasu organicznego.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako kwas dwukarboksylowy stosuje się kwas adypinowy lub kwas sebacynowy.
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się wodny roztwór produktu reakcji kwasu dwuzasadowego z węglanem manganu, prowadzonej w roztworze w tempe-

raturze wrzenia przy całkowitym wydzieleniu dwutlenku węgla.

4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się roztwór produktu reakcji w ilości procentowej w przeliczeniu na jednozasadową sól manganową w stosunku do monomeru poddawanego polimeryzacji, wynoszącej 0,006—0,08%, korzystnie 0,025—0,035% dla soli kwasu adypinowego oraz 0,035—0,05% dla soli kwasu sebacynowego.
5. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako monomer stosuje się kaprolaktam, adypinian heksametylenodwuaminy, adypinian m-ksylenodwuaminy lub kwas 11-amino-undekanowy.

SNIA VISCOSA Società Nazionale
Industria Applicazioni
Viscosa S.p.A.

Zastępca: inż. Kazimierz Siennicki
rzecznik patentowy