

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWAURZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

58976

Patent dodatkowy
do patentu _____

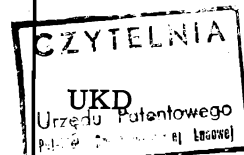
Zgłoszono: 19.XI.1966 (P 117 480)

Pierwszeństwo: 10.XII.1965 Francja

Opublikowano: 31.I.1970

Kl. 39 ~~40~~

MKP C 08 g



Właściciel patentu: Société Rhodiaceta, Paryż (Francja)

Sposób wytwarzania nowych poliamidów aromatycznych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania poliamidów liniowych, zawierających w łańcuchu pierścienie aromatyczne. Poliamidy te odznaczają się doskonałymi wla  no  ciami termicznymi, a zwi  szcza wysoką temperatur   topnienia.

Poliamidy otrzymane z kwasów dwukarboksylowych i dwuamin alifatycznych, a zwi  szcza poliamid z sześciometylenodwuaminy i kwasu adypinowego mają dobre wla  no  ci fizyczne, chemiczne i mechaniczne i są szeroko stosowane w licznych dziedzinach w postaci proszku, nici, b  n lub przedmiotów ksztaltowanych. Niestety, polimery te mają stosunkowo niską temperatur   topnienia, maksymalną 270  C, ich wla  no  ci mechaniczne ulegają pogorszeniu już w temperaturze 200  C, a ich trwa  o  c po dłuższej obróbce termicznej jest mierzalna.

W związku z powyższym, ważnym zagadnieniem było opracowanie sposobu otrzymywania poliamidów o wysokiej temperaturze topnienia, które nie ulegają rozkładowi przy ogrzewaniu do temperatury rz  du 300—400  C. Poliamidami takimi są polikondensaty otrzymane z monomerów zawierających pierścienie aromatyczne, korzystnie z kwasów dwukarboksylowych i dwuamin, w których grupy kwasowa i aminowa są bezpośrednio związane z pierścieniami benzenowymi. Poliamidy te mają jednak tak wysoką temperatur   topnienia, że praktycznie nie można otrzymać z nich stopu

2

pr  dzalniczego bez spowodowania rozkładu polimerów, pomimo ich dużej trwałości.

Ponadto rozpuszczalno  c ich w zwykłych rozpuszczalnikach, takich jak dwumetyloformamid jest często bardzo mała. Rozpuszczalno  c t   można poprawi   zwi  kszy   przez dodanie nieorganicznych, rozpuszczalnych soli, które dysocjują w rozpuszczalniku na jony, lecz wytwarzanie przedmiotów formowanych z takich roztworów natrafia na trudności, ponieważ nie można z gotowego produktu całkowicie usun  c tych nieorganicznych soli, które mogą zmieni   w sposób nie do przyjęcia niektóre wla  ciwo  ci produktu.

Znane są także poliamidy składające się z powtarzalnych jednostek o wzorze $-OC-AR-CO-NH-AR-NH-$, w którym AR oznacza dwuwartościowy rodnik aromatyczny o wzorze 2,3 lub 4, w którym X stanowi rodnik alkilenowy, taki jak metylenowy lub propylenowy albo $-O-$ lub $-CO-$. Rozpuszczalno  c tych znanych poliamidów w zwykłych rozpuszczalnikach takich jak dwumetyloformamid, acetamid dwumetylowy i sulfotlenek metylu jest niewystarczająca aby można utworzy   z nich roztwory stężone o dostatecznej lepkości, które by nadawały się do dalszej przeróbki.

Obecnie stwierdzono, że możliwe jest wytworzenie poliamidów, które mają wysoką temperatur   topnienia i są rozpuszczalne w zwykłych, wyżej wymienionych rozpuszczalnikach, tworząc w nich roztwory o stosunkowo wysokim stężeniu, o dosta-

tecznej lepkości tak, że można z nich formować nici, otrzymywać folie, lakiery itp.

Sposób wytwarzania poliamidów według wynalazku polega na tym, że 1,1-bis(4-aminofenylo)-cykloheksan podstawiony lub niepodstawiony przy pierścieniach fenylenowych poddaje się reakcji z aromatycznym kwasem dwukarboksylowym lub korzystnie z pochodną tego kwasu zdolną do tworzenia amidów, a zwłaszcza dwuhalogenkiem.

Poliamidy wytworzone sposobem według wynalazku składają się z większej części z powtarzalnych jednostek o wzorze 1, w którym rodniki R są takie same lub różne i oznaczają rodniki alkilowe lub alkoksyłowe, atomy chlorowca lub wszelkie inne grupy niezdołne do tworzenia amidów, n oznacza liczbę całkowitą od 0 do 4, Ar oznacza dwuwartościowy rodnik aromatyczny o wzorze 2, 3 lub 4, w których rodniki R i n mają wyżej podane znaczenie, a X oznacza rodnik alkilenowy, cykloalkilenowy lub $-SO_2-$; $-O-$; $-CO-$; grupę o wzorze 5 i 6 albo rodnik zawierający w łańcuchu funkcyjną grupę amidową, estrową, sulfamidową, Y i Y' oznaczają rodniki alkilowe, cykloalkilowe lub aryłowe takie same lub różne, a R' oznacza rodnik alkilowy, aryłowy lub cykloalkilowy.

Poliamidy wytwarzane sposobem według wynalazku mają temperaturę topnienia wyższą od 300°C, a przeważnie powyżej 350°C. W postaci gotowych przedmiotów wytrzymują one bez odkształceń temperaturę wyższą od 150°C, a nawet do 200°C, a ich własności mechaniczne w tej temperaturze są jeszcze zadowalające. Ich własności elektryczne, a zwłaszcza oporność właściwa i stała dielektryczna zmieniają się pod wpływem temperatury w mniejszym stopniu, aniżeli w przypadku znanych poliamidów. Nawet przy dłuższym pozostawianiu poliamidów w wysokiej temperaturze rzędu 200°C w atmosferze gazu obojętnego lub w obecności powietrza własności te nie ulegają wyraźnym zmianom.

Poliamidy według wynalazku, a zwłaszcza te, które pochodzą od kwasów izo-i tereftalowych, wykazują w porównaniu z poliamidami alifatycznymi, lepszą odporność na hydrolizę w środowisku obojętnym, alkalicznym lub kwaśnym.

Substancję wyjściową — 1,1-bis(4-aminofenylo)-cykloheksan otrzymuje się z wysoką wydajnością przez kondensację aniliny z cykloheksanonem w środowisku kwaśnym według schematu 1 przedstawionego na rysunku.

Analogicznie z podstawionej aniliny można otrzymać 1,1-bis(4-aminofenylo)-cykloheksan podstawiony przy pierścieniach fenyłowych. Jako halogenki kwasowe stosuje się korzystnie w sposobie według wynalazku chlorki kwasowe takie jak chlorek izoftaloilu, chlorek tereftaloilu, dwuchlorek 1,6-bis-(4-karboksyfenoksy)-heksanu, dwuchlorek 1,4-bis-(4-karboksyfenoksymetylo)-benzenu itp.

Te halogenki kwasowe można wprowadzić do reaktora pojedynczo albo też w mieszaninie w celu otrzymania kopolimerów o określonych właściwościach. Wiadomo, że reakcja chlorków kwasów dwukarboksylowych z dwuaminami przebiega bardzo szybko i dlatego korzystnie jest prowadzić ją

w rozcieńczonym środowisku reakcyjnym, a zwłaszcza w środowisku rozpuszczalnika. Można dodawać również środków spęszczających lub rozpuszczających utworzony polimer, a w pewnych przypadkach wprowadza się związki zasadowe, które mają na celu związanie wydzielającego się chlorowodoru.

W przypadku stosowania różnych rozpuszczalników dla każdego z reagentów, to rozpuszczalniki te mogą się wzajemnie mieszać, mieszać częściowo lub nie mieszać wcale. Środowisko reakcyjne może składać się na przykład z czterowodorofuranu, N,N'-dwumetyloacetamidu, N-metylo- α -pirolidonu, N, N'-dwumetyloformamidu, samych lub w mieszaninie zawierającej ewentualnie pewien procent wody. W przypadku stosowania związku zasadowego w celu związania wydzielającego się chlorowodoru, związek ten wprowadza się w postaci roztworu do reaktora na początku reakcji. Jako związki zasadowe stosuje się węglan sodowy, amoniak i trzeciorzędowe aminy. Reakcję można prowadzić w sposób ciągły.

Przytoczone przykłady objaśniają sposób według wynalazku nie ograniczając jednak jego zakresu.

Przykład I. W mieszalniku laboratoryjnym umieszcza się roztwór 13,3 części wagowych 1,1-bis-(4-aminofenylo)-cykloheksanu w 130 części wagowych czterowodorofuranu i roztwór 28,6 części wagowej $Na_2CO_3 \cdot 10 H_2O$ w 105 częściach wagowych wody. W trakcie mieszania z szybkością 3000 obrotów/minutę dodaje się jednorazowo roztwór 10,15 części wagowych chlorku tereftaloilu w 130 częściach wagowych czterowodorofuranu, następnie w ciągu 6 minut całość miesza się z szybkością 6000 obrotów/minutę. Wówczas temperatura podnosi się do 45°C.

Do powstałej białej, lepkiej zawiesiny dodaje się w trakcie mieszania 1000 części wody w celu wytrącenia polimeru. Otrzymany biały proszek przeemywa się gorącą wodą. Otrzymuje się polimer z wydajnością 92%, którego lepkość istotna (stosunek logarytmu naturalnego lepkości względnej roztworu do jego stężenia) oznaczana w m-krezolu o stężeniu 0,5% w temperaturze 25°C wynosi 1,32.

Zbadano zachowanie się tego polimeru w atmosferze azotu przy stałym przyroście temperatury 2,2°C na minutę korzystając z termowagi o nazwie handlowej Ugine-Eyrand. Stwierdzono rozkład polimeru w temperaturze 400—425°C oraz ubytek ciężaru począwszy od 405°C.

Polimer ten można rozpuścić w rozpuszczalnikach takich jak dwumetyloformamid, sulfotlenek metylu, sześciometyloamid kwasu fosforowego o wzorze $/(CH_3)_2N/3PO$, m-krezol.

Zwłaszcza w dwumetyloformamidzie można uzyskać roztwory o stężeniu do 20%.

Z roztworów takich można wytwarzać błony i nici o dobrych właściwościach mechanicznych.

Przykład II. W mieszalniku laboratoryjnym umieszcza się roztwór 13,3 części wagowych 1,1-bis-(4-aminofenylo)-cykloheksanu w 130 częściach wagowych czterowodorofuranu i roztwór 28,6 części wagowych $Na_2CO_3 \cdot 10 H_2O$ w 105 częściach wagowych wody. W trakcie mieszania z szybkością 3000

obrotów/minutę dodaje się jednorazowo roztwór 10,15 części wagowych chlorku izoftaloiu w 130 częściach wagowych czterowodorofuranu, następnie w ciągu 6 minut całość miesza się z szybkością 6000 obrotów/minutę.

Temperatura wówczas wzrasta do 45°C. Otrzymuje się białą lepłą zawieszinę, do której dodaje się w trakcie mieszania 1000 części wagowych wody w celu wytrącenia polimeru. Polimer ten stanowi białą proszek. Po przemyciu gorącą wodą białego proszku polimeru otrzymuje się z wydajnością 90% poliamid o lepkości istotnej = 1,17 oznaczonej w m-krezolu w temperaturze 25°C i stężeniu 0,5%.

Badając polimer ten na termowadze stwierdzono, że w atmosferze azotu rozkłada się on w temperaturze około 395°C.

Polimer ten można rozpuścić w rozpuszczalnikach takich jak dwumetyloformamid, sulfotlenek metylu, sześciometyloamid kwasu fosforowego, m-krezol i N-metylo- α -pirolidon.

W dwumetyloformamidzie można na przykład łatwo otrzymać roztwory stężone, przez ogrzewanie do temperatury 100°C przy lekkim mieszaniu. Roztwory o 15% stężeniu umieszcza się na płycie szklanej i za pomocą zgarniacza tworzy warstwę roztworu o grubości 0,5 mm. Następnie płytę umieszcza się na 2 godziny w piecu o temperaturze 100°C, po czym na 1 godzinę w temperaturze 150°C pod ciśnieniem 200 mm Hg.

Otrzymane w ten sposób błony o grubości 0,075 mm wykazują w temperaturze 22°C następujące własności mechaniczne

Wytrzymałość na zerwanie kG/mm ²	= 7,5
wydłużenie %	= 10,4
moduł sprężystości kG/mm ²	= 364

Przykład III. W reaktorze umieszcza się 26,6 części wagowych 1,1-bis-(4-aminofenylo)-cykloheksanu w 188 częściach wagowych bezwodnego N,N-dwumetyloacetamidu oziębionego kąpielą CO₂ z acetonem.

Dodaje się szybko w trakcie mieszania 20,3 części wagowych chlorku tereftaloilu, zastępuje kąpiel suchego bezwodnika węglowego kąpielą z wody i lodu i kontynuuje mieszanie w ciągu 1 godziny. Lepkość środowiska stopniowo zwiększa się.

Pod koniec reakcji przepuszcza się strumień amoniaku przez środowisko reakcyjne w celu wytrącenia chloru w postaci NH₄Cl. Z lepkiego roztworu, po oddzieleniu NH₄Cl przez odsączenie, można otrzymać nici metodą przedzenia na sucho lub mokro. Można też wytrącić polimer za pomocą związku nie będącego rozpuszczalnikiem.

Polimer ma lepkość istotną oznaczoną w m-krezolu = 1,14 i analogiczne własności jak polimer z przykładu I.

Przykład IV. Postępuje się w sposób opisany w przykładzie I, wytwarzając poliamid ze stochiometrycznych ilości 1,1-bis-(4-aminofenylo)-cykloheksanu i dwuchlorku 1,6-bis(4-karboksyfenoksy)-heksanu.

Polimer ma lepkość istotną = 0,80 oznaczoną w krezolu o stężeniu 0,5% i temperaturze 25°C. Jest

on rozpuszczalny w zwykłych rozpuszczalnikach. Temperatura mięknięcia tego poliamidu wynosi 300°C. Można go prażyć w stanie stopionym.

Przykład V. W takich samych warunkach jak w przykładzie I wytwarza się poliamid ze stochiometrycznych ilości 1,1-bis-(4-aminofenylo)-cykloheksanu i dwuchlorku 1,4-bis-(4-karboksyfenoksymetylo)-benzenu.

Polimer jest nietopliwy i nie rozkłada się w temperaturze 360°C. Rozpuszcza się w zwyczajnych rozpuszczalnikach takich jak dwumetyloformamid, sulfotlenek metylu, sześciometyloamid kwasu fosforowego i m-krezol.

Jego lepkość istotna oznaczona w warunkach jak w przykładzie I, wynosi 0,50.

Przykład VI. W takich samych warunkach, jakie opisano w przykładzie I, wytwarza się poliamid ze stochiometrycznych ilości 1,1-bis-(4-aminofenylo)-cykloheksanu i dwuchlorku bis-(4-karboksyfenylo)-metanu.

Otrzymany polimer ma lepkość istotną = 0,17.

Przykład VII. W reaktorze zaopatrzonym w mieszadło umieszcza się 26,6 części wagowych 1,1-bis-(4-aminofenylo)-cykloheksanu w 200 częściach wagowych N-metylo- α -pirolidonu, przy czym mieszając mieszaninę oziębia się ją kąpielą z CO₂ i acetonu. Następnie dodaje się szybko 20,3 części wagowych chlorku tereftaloilu. Na początku 5-tej minuty kąpiel z CO₂ + acetonem zastępuje się kąpielą z wody i lodu i pozostawia przez 1 i 1/2 godziny. Po zakończeniu reakcji, stały polimer wytrąca się z roztworu wodą. Ma on lepkość istotną = 0,90 oznaczoną w m-krezolu o stężeniu 0,5% i temperaturze 25°C.

Lepkość tego polimeru w postaci proszku po 24 godzinnym przebywaniu w wodzie w temperaturze 100°C nie ulega zmianie. Lepkość ta zmniejsza się o 84% po potraktowaniu polimeru 10% kwasem solnym o temperaturze wrzenia, natomiast w takich samych warunkach poliamid 66 rozpuszcza się już na początku 30-tej minuty.

Można również otrzymać nici i folie bezpośrednio z roztworu lecz w tym przypadku trzeba usunąć HCl powstały w czasie reakcji polikondensacji. Do roztworu wprowadza się strumień amoniaku, który wytrąca HCl w postaci NH₄Cl, który odsąca się.

Sposobem identycznym jak opisano w przykładzie II wytwarza się folie o następujących własnościach:

w 22°C — wytrzymałość na zerwanie kG/mm ²	7,9
wydłużenie %	9,2
moduł sprężystości kG/mm ²	298
w 180°C — wytrzymałość na zerwanie kG/mm ²	5,6
wydłużenie %	29,8
moduł sprężystości kG/mm ²	216

Po rozciągnięciu w 180°C do 50% wartości wydłużenia występującego przy zerwaniu, własności mechaniczne oznaczone w temperaturze 22°C są następujące:

wytrzymałość na zerwanie kG/mm ²	10,9
wydłużenie %	6,6
moduł sprężystości kG/mm ²	339

Przykład VIII. Metodą przedzenia na sucho z roztworu polimeru wytworzonego według przykładu VII i uwolnionego od HCl, wytwarza się nici o następujących cechach charakterystycznych:

liczba włókien	12
tytr (numer ciężarowy włókna)	254 denierów
wytrzymałość na zerwanie	0,92 G/denier
wydłużenie przy zerwaniu	89%

Nici ta rozciągnięta 3,2-krotnie podczas przepuszczania jej przez piec o długości 500 mm ogrzewany do temperatury 210°C i nad płytą o długości 700 mm ogrzaną do 377°C ma następujące właściwości:

tytr	80 denierów
wytrzymałość na zerwanie	2,5 G/denier
wydłużenie przy zerwaniu	25%

Po 20-godzinnym ogrzewaniu w temperaturze 170°C, własności mechaniczne produktów tych pozostają niezmienione.

Przykład IX. Sposób ten wyjaśnia proces ciągły wytwarzania poliamidów według wynalazku.

Na dno reaktora w trakcie mieszania mieszałem wibracyjnym wprowadza się jednocześnie w ilościach stechiometrycznych regulowanych trzema przepływomierzami:

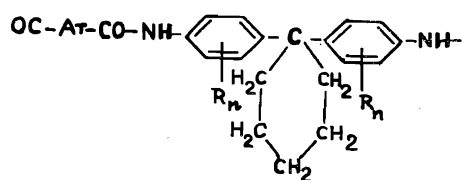
- wodny roztwór węglanu sodowego o stężeniu 0,85 mola/litr
- roztwór dwuaminodwufenylocykloheksanu w czterowodorofuranie o stężeniu 0,425 mola/litr
- roztwór chlorku tereftaloilu w czterowodorofuranie o stężeniu 0,425 mola/litr.

Reaktor podzielony jest na dwie komory. W pierwszej komorze o pojemności 180 ml odbywa się mieszanie i rozpoczyna się polikondensacja. Mieszanina reakcyjna przebywa w tej komorze

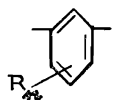
około 3 minut. W drugiej komorze o pojemności 200 ml, bez mieszania kończy się reakcja. Mieszanina reakcyjna przebywa w tej komorze również 3 minuty. Te dwie komory oddzielone są od siebie zwężoną szyjką, która zapewnia równomierny przepływ reagentów. Prędkość przepływu jest tak regulowana, że reagenty pozostają w reaktorze 6 minut. Masa reakcyjna przelewa się z wierzchu do dużej ilości wody poddawanej mieszanii i tam wytrąca się polimer. Otrzymuje się polimer o lepkości istotnej = 0,91 oznaczonej w m-krezolu o stężeniu 0,5% i temperaturze 25°C.

Zastrzeżenie patentowe

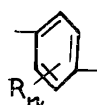
Sposób wytwarzania nowych poliamidów aromatycznych składających się w większej części z powtarzalnych jednostek o wzorze 1, w którym rodniki R są takie same lub różne i oznaczają rodniki alkilowe lub alkoksylowe, atomy chlorowca lub wszelkie inne grupy niezdolne do tworzenia amidów, n oznacza liczbę całkowitą od 0 do 4, a Ar oznacza dwuwartościowy rodnik aromatyczny o wzorze 2, 3 lub 4, w których rodniki R i n mają wyżej podane znaczenie, a X oznacza rodnik alkenowy, cykloalkilenowy lub -SO₂-; -O-; -CO-; grupę o wzorze 5 i 6 albo rodnik zawierający w łańcuchu funkcyjną grupę amidową, estrową, sulfamidową, Y i Y' oznaczają rodniki alkilowe, cykloalkilowe lub aryłowe, takie same lub różne, a R' oznacza rodnik alkilowy, aryłowy lub cykloalkilowy, **znamienny tym**, że 1,1-bis (4-amino-fenilo)-cykloheksan podstawiony lub niepodstawiony przy pierścieniach fenyłowych poddaje się reakcji z aromatycznym kwasem dwukarboksylowym lub z pochodną tego kwasu zdolną do tworzenia amidów.



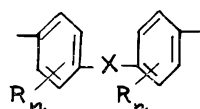
WZÓR 1



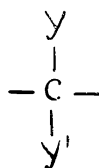
WZÓR 2



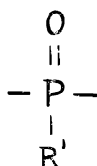
WZÓR 3



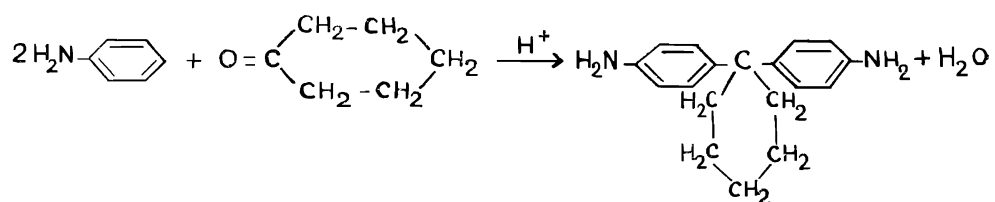
WZÓR 4



WZÓR 5



WZÓR 6



Schemat 1