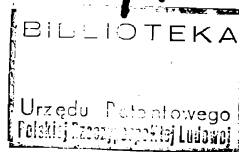




CO8g 20/42



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 37929

65, 20/42
Kl. 39c

VEB Thüringisches Kunstfaserwerk
„Wilhelm Pieck“ Schwarza *)

Rudolstadt, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób usuwania nadmiaru monomerów z syntetycznych liniowych wysokopolimeryzowanych produktów

Udzielono patentu z mocą od dnia 28 sierpnia 1953 r.

Przy wytwarzaniu liniowych wysokopolimeryzowanych produktów, np. poliestrów, poliamidów itd., powstające produkty zawierają pewną ilość monomerów, które utrudniają dalszą przeróbkę otrzymanych produktów. I tak, przy kondensacji kwasu 6-aminoheksanowego lub przy polimeryzacji kaprolaktamu pozostaje pewna część, około 10 — 11%, rozpuszczalna w wodzie i niskopolimeryzowana. Przy polikondensacji estru tereftalowego z glikolem etylenowym pozostają reszty nadmiaru glikolu, którego usunięcie sprawia trudności.

Nisko cząsteczkowe reszty laktamowe, usuwa-
no dotychczas przez ekstrakcję wodą mas polia-
midowych ochłodzonych i rozdrobnionych. Proces
ten wykazuje tę niedogodność, iż produkt poli-
meryzacji po ekstrakcji musi być suszony, co

jest rzeczą uciążliwą, przy czym jakość krajanki
ulega pogorszeniu na skutek powierzchniowego
utleniania, poza tym w celu odzyskania lakta-
mu należy odparować duże ilości wody.

Stwierdzono, że powyższe niedogodności moż-
na usunąć, a ponadto uniknąć potrzeby przepro-
wadzania ekstrakcji poliamidów, skoro spolime-
ryzowany stop, wytworzony jak zwykle, zawie-
rający nadmiar monomerów zostanie przedmu-
chany mocnym strumieniem przegrzanej pary
wodnej. Przedmuchiwanie to ma ten skutek, iż
monomery, jak również i obecna jeszcze w sto-
pie woda zostają porwane przez parę i w ten
sposób usunięte ze stopu. Traktowanie to według
wynalazku może być przeprowadzone natych-
miast po polimeryzacji lub kondensacji, po utwo-
rzeniu się polimery. Przedmuchiwanie nie należy
rozpoczynać zbyt wcześnie, aby nie usunąć skład-
ników niezbędnych do tworzenia się polimerów
i w ten sposób nie przeszkodzić w osiągnięciu

*) Właściciel patentu oświadczył, że twórcą wy-
nalazku jest dr Herman Ludewig.

stanu wysokopolimeryzowanego. Można jednak wytworzyć w sposób zwykły krajankę, po ponownym jej stopieniu przedprzędzeniem, traktować strumieniem pary wodnej. Przed przedzeniem należy w celu dokładnego usunięcia rozproszonych w stopie pęcherzyków pary wodnej przeprowadzić jego uspokojenie i odgazowanie. Czas potrzebny na przeprowadzenie tych czynności nie powinien być zbyt długi, aby nie mogły powstać ponownie monomery. Przebywanie stopu w tym stanie nie powinno na ogół trwać dłużej niż 15 — 30 minut.

Sposób według wynalazku daje się zastosować ze szczególną korzyścią do uproszczonego ciągłego sposobu wytwarzania i przedzenia poliamidów z kaprolaktamu, ponieważ w jednym zabiegu roboczym najpierw polimeryzuje się, następnie przedmuchiwa stop polimeryzowany stop strumieniem pary wodnej, a następnie po odgazowaniu stop ten poddaje przedzeniu. W taki sam sposób można również wytwarzać poliamidowy jedwab, który dotychczas był wytwarzany tylko w sposób nieciągły, gdyż nie można było osiągnąć ekstrakcji krajanki w sposób ciągły.

Czas trwania traktowania strumieniem pary może się wahać w zależności od ilości pary przedmuchiwanej przez stop. Czas obróbki powinien być dobrany, tak aby nie był zbyt krótki i ustalać się go najkorzystniej za pomocą prób. Strumień musi być przedmuchiwany przez stop bardzo mocno, aby osiągnąć działanie według wynalazku, przy czym jest rzeczą zupełnie obojętną, czy jest on stały, czy też ulega wahaniom. Usuwanie monomerów może być przyspieszone dzięki temu, że zabieg według wynalazku przeprowadza się pod ciśnieniem zmniejszonym.

Stosowana w sposobie według wynalazku para musi być tak gorąca, aby nie powodowała krzepnięcia stopu. Okazało się rzeczą korzystną ogrzewanie jej do 200 — 300°C.

Przedmuchiwaną przez stop parą wodną, zawierającą monomery, można chwytać zpowrotem i przerabiać. To odzyskiwanie korzystnie jest przeprowadzić w ten sposób, aby para wodna była w obiegu kołowym.

Po przedmuchianiu przez stop para przegrzana powraca poprzez chłodnicę zpowrotem do kotła, w którym się wytwarza. Podczas, gdy woda zostaje ponownie odparowana i para skierowana do stopu w celu jego przedmuchiwania, monomery pozostają w kotle i tam się gromadzą. Odzyskanie ich jest więc możliwe i łatwe w sposób znany.

Stapianie i przedzenie produktów polimeryzacji przeprowadza się przy stałym ciśnieniu pary, aby zapewnić produktom równomierną wilgotność i uniknąć depolimeryzacji polimerów w temperaturze przedzenia. Przy tego rodzaju traktowaniu nie następuje jednak usuwanie nadmiaru monomerów. W tym celu bowiem należałoby przegrzać strumień pary wodnej przedmuchiwać przez stop bardzo energicznie, jak to ma miejsce według wynalazku. Przy tego rodzaju zabiegu w przeciwieństwie do znanych sposobów nie osiąga się w stopie stałej zawartości wilgoci, lecz stop ten zostaje utwolniony od monomerów, łącznie z wodą.

Następujące przykłady objaśniają bliżej wynalazek.

Przykład I. W autoklawie zaopatrzonej w mieszadło i ogrzewanej na taśmie z dwufenylem ogrzewa się, bez dostępu powietrza, 11,3 kg kaprolaktamu (100 moli), 1 litr wody i 30 g lodowatego kwasu octowego (0,5 mola) w ciągu jednej godziny do 250 — 260°C.

Ciśnienie w autoklawie utrzymuje się przez regulowanie ciśnienia pary na poziomie 10 atm. Następnie parę usuwa się całkowicie i natychmiast, lub po kilkugodzinnym odstaniu w temperaturze 260°C przez skondensowany stop przepuszcza się, mieszając energicznie, silny strumień pary wodnej przegrzanej do 270 — 280°C i po 3-4 godzinnym przedmuchiowaniu stop przeprowadza się w celu uspokojenia i odgazowania do małego kotła znajdującego się nad głowicą przedziałniczą, pozostawia tam 10 — 30 minut po czym przedzie, jak zwykle w postaci nici, pęczków, lub taśm. Wysoko spolimeryzowany produkt wykazuje lepkość względną 2,15 (mierzoną w jednoprocentowym roztworze stężonego H_2SO_4) i zawiera 3,5% składników rozpuszczalnych w wodzie. 7% laktamu i dwulaktamu, usuwa się przez traktowanie parą wodną.

Przykład II. Otrzymaną w sposób zwykły przez polimeryzację kaprolaktamu w autoklawie krajankę poliamidową stapia się bez uprzedniej ekstrakcji w głowicach maszyn przedziałniczych, w których pod ogrzewanym rusztem są umieszczone doprowadzone z zewnątrz rury, z których wypływa stale przegrzana do 280 — 280°C para wodna i przepływa przez stop. Ubogi w laktam stop dopływa bez przerywania procesu przedmuchiwania poprzez strefę uspokajającą do pomp przedziałniczych. Wyprzedzone nici wykazują taką samą zawartość rozpuszczalnego w wodzie ekstraktu, jak i nici wytworzone z krajanki wy-

ekstrahowanej w sposób zwykły, bez użycia pary.

Przykład III. Poliamid niekrajany otrzymany przez polikondensację kwasu adypinowego i heksametylenodwuaminy z dodatkiem 10—20% kaprolaktamu stapia się przed przedzeniem w sposób znany. Przez stop przedmucha się w ciągu godziny silny strumień pary wodnej. Zdolność przedzenia obrobionego w ten sposób stopu odpowiada stopowi wytworzonemu według przykładu II-go.

Przykład IV. Stop spolimeryzowanego kaprolaktamu, wytworzonego w sposób ciągły jak zwykle, z dodatkiem 1/400 mola kwasu octowego jako stabilizatora, wprowadza się do kotła, w którego dnie znajdują się drobne dysze przez które wypływa przegrzana do 270°C para wodna. Para wodna unosi z sobą ze stopu, zawierającego 10—11% rozpuszczalnych w wodzie składników, 6—7% związków ułatwiających się z parą wodną tak, iż w stopie poliamidowym o lepkości 2,4, który opuszcza kocioł, znajduje się tylko 3—4% dających się ekstrahować wodą nielotnych z parą wodną składników.

Przykład V. Z równych części estru dwumetylowego kwasu tereftalowego i glikolu etylenowego oraz Na jako katalizatora wytwarza się przez ogrzewanie do 200—240°C produkt kondensacji wstępnej, który zawiera jeszcze nadmiar glikolu. Glikol ten usuwa się, przedmuchując parą wodną przez stopiony produkt kondensacji wstępnej. Lepkość podwyższa się i otrzymuje się poliester, który daje się wyciągnąć w postaci nitki.

Przykład VI. Przez ciągłą kondensację laktamu kwasu aminokapronowego przy użyciu 3% wody i 1/400 mola kwasu octowego, licząc na laktam, otrzymuje się jak zwykle stop polimeru zawierający 10—11% rozpuszczalnych w wodzie i niskopolimeryzowanych składników. Stop doprowadza się do ogrzanego do 260—280°C zbiornika, w którym znajduje się urządzenie prysznicowe, przez które przepuszcza się przegrzaną do 280°C parą wodną. Parą wodną wytwarza się w kotle ogrzewanym elektrycznością lub gazem. Z kotła para płynie przez przegrzewacz oraz przez izolowaną rurę zaopatrzoną w pręt grzejny, a stąd do urządzenia prysznicowego znajdującego się w stopie. Para ze stopu odpędza laktam i dwulaktam. Przez stop przepuszcza się parą w sposób ciągły w ciągu około jednej godziny. Po traktowaniu parą stop prze-

plywa w celu uspokojenia i odgazowania, to jest w celu usunięcia pęcherzyków pary, do małego kotła umieszczonego nad głowicą przedzalniczą, z której przedzie się go w sposób ciągły w postaci nitki. Uspokojenie i odgazowanie trwające 10—30 minut można przeprowadzić bezpośrednio w strefie znajdującej się pod urządzeniem prysznicowym. W kotle parowym gromadzi się laktam, gdyż nie jest on lotny z przegrzaną parą wodną. Gdy osiągnie się określone stężenie, (np. 20—30%) roztwór usuwa się w sposób ciągły lub przerywany, albo wymienia na świeżą wodę. Roztwór odparowuje się i z pozostałości otrzymuje się zpowrotem w sposób ciągły znany kaprolaktam.

Przykład VII. Krajankę otrzymaną z wysoko spolimeryzowanego kaprolaktamu, wytworzoną jak zwykle w autoklawie lub w sposób ciągły wygotowuje się z wodą do otrzymania ekstraktu 0,5% i wyekstrahowaną krajankę stapia na muszcie przedzalniczym. Otrzymany w ten sposób stop traktuje się przegrzaną parą wodną, jak w przykładzie VI, wskutek czego usuwa się utworzony przy stapianiu laktam. Stop po przedzeniu daje nici zawierające tylko około 1% rozpuszczalnych w wodzie składników, podczas gdy nici przedzone z wysuszonej krajanki, bez traktowania parą, zawierają w zależności od czasu przebywania w gąszczu znajdującym się pod rusztem przedzalniczym, 2—6% rozpuszczalnych w wodzie składników, które trzeba usunąć przez pranie.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób usuwania nadmiaru monomerów z syntetycznych liniowych wysokopolimeryzowanych produktów, znamieny tym, że przez stop polimeru wytworzony jak zwykle, przedmucha się silny strumień przegrzanej pary wodnej.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że stop po traktowaniu parą przeprowadza się przez strefę uspokajającą i odgazowującą.
3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że parą wodną utrzymuje się w obiegu kołowym.

VEB Thüringisches
Kunstfaserwerk „Wilhelm Pieck“
Schwarza

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych