



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 38405

CO9 d 3/48

Kl. 22 h, 3

229, 3/48

Hans Joachim Nicolai

Dessau-Haideburg, Niemiecka Republika Demokratyczna

Rudolf Scheithauer

Wolfen, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób wytwarzania roztworów poliamidów nierozpuszczalnych w alkoholach

Patent trwa od dnia 9 września 1954 r.

Polikondensaty otrzymywane z kwasu ϵ — aminokaprowego lub ϵ — kaprolaktamu albo z dwuamin i kwasów dwukarboksylowych są w przeciwieństwie do mieszanych poliamidów otrzymywanych z kwasów dwuaminodwukarboksylowych i kaprolaktamu, nierozpuszczalne w zwykłe stosowanych rozpuszczalnikach, jak metanol, etanol i inne alkohole z dodatkiem wody. Te polikondensaty rozpuszczają się bez rozkładu łańcuchów tylko w niewielu rozpuszczalnikach, np. w stężonym kwasie siarkowym, fenolu, krezolach itp. Roztwory te, pomijając ich wysoką lepkość, nie nadają się wskutek właściwości rozpuszczalnika do ogólnego użytku technicznego.

Sposób według wynalazku umożliwia wytwarzanie polikondensatów rozpuszczalnych w alkoholach np. w metanolu, etanolu, glikolach lub w mie-

szaninach tychże z innymi rozpuszczalnikami, jak np. z octanem butylowym, benzenem, toluenem, ewentualnie przy użyciu środków zmiekcżających. Roztwory te dają się stosować w zwykły sposób przemysłowy jako lakiery, przy użyciu sposobów zanurzania lub natryskiwania, zwłaszcza do celów elektrotechnicznych, np. do izolowania drutów, do podklejania folii przy wytwarzaniu skóry sztucznej, przy czym jako folie korzystnie jest stosować folie z poliamidów, jako kleiwo do klejenia folii poliamidowych i jako środek pomocniczy do wyrobów włókienniczych z włókien syntetycznych.

Sposobem według wynalazku polikondensaty rozpuszcza się w aromatycznych oksydwiazkach, jak fenol, krezole, ksylenole itd. Roztwory te po dodaniu katalizatora, jak np. kwas siarkowy, solny, fosforowy, kondensuje się z aldehy-

dem mrówkowym w warunkach chroniących poliamid. Po ukończeniu lub przerwaniu kondensacji przez zobojętnienie węglanem sodowym mieszaninę reakcyjną poddaje się ostrożnej destylacji z parą wodną w celu odpędzenia fenolu. Produkt kondensacji stanowiący pozostałość destylacyjną suszy się w temperaturze niskiej, ewentualnie w próżni. Następnie rozpuszcza się go w metanolu lub etanolu albo w pewnych warunkach najkorzystniej w mieszaninach metanolu z innymi rozpuszczalnikami, przy jednoczesnym użyciu środków zmiękcających, np. dwufenylopropanu, dwukrezylopropanu lub podobnych środków zmiękcających. Roztwory te można uwolnić przez osadzanie lub przesączanie pod ciśnieniem od ewentualnych cząstek pływających, powodujących zmętnienie. Roztwory te rozsmarowane i wysuszone dają błyszczące elastyczne błonki lakieru, które można utrwalić dodatkowo. Błonki te oznaczają się bardzo dobrą zdolnością przywierania, również do metalu i szkła, jak również wykazują twardość powierzchniową swoistą dla poliamidów. Wytworzone według wynalazku produkty można stosować również razem z niezmienionymi polikondensatami lub mieszanymi poliamidami.

Te mechaniczne właściwości można jeszcze zwiększyć przez dodanie do mieszaniny reakcyjnej, przed kondensacją, wyższych alkoholi, np. butanolu lub też alkoholi wielowodorotlenowych, jak glikole itd.

Przykład I. W 2 molach stopionego fenolu rozpuszcza się 62,5 g polikondensatu z kwasu ϵ -aminokapronowego lub ϵ -kaprolaktamu. Następnie dodaje się 0,1 mola stężonego kwasu solnego i stopniowo 100 g aldehydu mrówkowego 30%-owego (1 mol), w temperaturze 20–30°C. Po 24 godzinach kondensację przerywa się, mieszaninę reakcyjną zobojętnia roztworem węglanu sodowego i przedmucha parą wodną aż do fenolu. Pozostałość destylacyjna służy po wysuszeniu do wytwarzania lakieru. Rozpuszcza się ją np. w metanolu z dodatkiem dwufenylopropanu. Tego rodzaju lepkie roztwory dają po rozsmarowaniu i wysuszeniu pożądane błonki lakierowe.

Przykład II. W 2 molach fenolu rozpuszcza się 50 g polikondensatu kwasu ϵ -aminokapronowego lub ϵ -kaprolaktamu. Następnie dodaje się 0,1 mola stężonego kwasu siarkowego i wlewa stopniowo 100 g 30%-ego aldehydu mrówkowego (1 mol) w temperaturze 20–30°C. Po 48 godzinach kondensację przerywa się przez zobojętnienie węglanem sodowym i mieszaninę reakcyjną przedmucha parą wodną w celu uwol-

nienia od fenolu. Uwolniony od fenolu i wysuszony produkt kondensacji przerabia się na lakier w taki sam sposób jak w przykładzie I.

Przykład III. 2 mole fenolu miesza się z 0,5 mola butanolu. W tej mieszaninie rozpuszcza się 62,5 g polikondensatu z kwasu ϵ -aminokapronowego lub ϵ -kaprolaktamu i kondensuje po dodaniu 0,1 mola stężonego kwasu siarkowego i 100 g 30%-ego aldehydu mrówkowego (1 mol). Czas kondensacji wynosi 3 dni. Dalszą przeróbkę prowadzi się w sposób znany. Przy wytwarzaniu lakieru produkt uprzednio przeprowadza się w stan spęczenia przez dodanie dwukrezylopropanu z niewielką ilością metanolu a następnie wytwarza żądany lakier przez dodanie odpowiedniej ilości mieszaniny metanolu i octanu butylowego (1:1).

Błonki otrzymane z tego lakieru po wysuszeniu wyróżniają się, w porównaniu z błonkami otrzymanymi według przykładów I i II, wyższą elastycznością i większą zdolnością przywierania.

Przykład IV. 2 mole fenolu miesza się z 0,5 mola etylenoglikolu. W mieszaninie tej rozpuszcza się 62,5 g polikondensatu z kwasu ϵ -aminokapronowego lub ϵ -kaprolaktamu i kondensuje po dodaniu 0,2 mola stężonego kwasu siarkowego ze 100 g aldehydu mrówkowego 30%-ego (1 mol). Temperatura reakcji wynosi 20–25°C, czas reakcji 3 dni. Dalsza przeróbka polega na zobojętnieniu węglanem sodowym i destylacji produktu reakcji z parą wodną. Uwolniony od fenolu wysuszony produkt rozpuszcza się w metanolu z dodatkiem dwufenylopropanu, dając lepki roztwór, który po wysuszeniu daje elastyczne błony miękkie.

Przykład V. 2 mole fenolu miesza się z 0,5 mola styrenu i rozpuszcza w nich 62,5 g polikondensatu z kwasu ϵ -aminokapronowego lub ϵ -kaprolaktamu. Następnie kondensuje się ze 100 g aldehydu mrówkowego 30%-ego (1 mol) w obecności 0,1 mola stężonego kwasu siarkowego. Temperatura reakcji wynosi 20–25°C, czas reakcji 3 dni. Po dalszej przeróbce w sposób zwykły otrzymuje się produkt rozpuszczalny w mieszaninie metanolu i benzenu bez środka zmiękcającego. Roztwór po wyschnięciu daje błony, które jednak nie wykazują tak dobrej miękkości i elastyczności jak w przykładach III i IV.

Przykład VI. Dodając do mieszaniny reakcyjnej, jak w przykładzie V przed kondensacją, 0,25 mola etylenoglikolu, otrzymuje się po kondensacji i opisanej przeróbce również produkt elastyczny, który jest rozpuszczalny w miesza-

nie metanolu, benzenu, toluenu i octanu butylo-
wego. Z roztworów tych otrzymuje się błony
elastyczne.

Przykład VII. Postępuje się jak w przykła-
dzie III z tą różnicą, iż zamiast fenolu stosuje się
w mieszaninie kondensacyjnej 2 mole o-krezolu.
Otrzymany produkt jest rozpuszczalny w miesza-
ninie metanol-benzen-ester octowy — octan buty-
lowy.

Przykład VIII. 2 mole o-krezolu miesza się
z 0,5 mola dwuetylenoglikolu i rozpuszcza w nich
62,5 g polikondensatu z kwasu ϵ -aminokapronowe-
go lub ϵ -kaprolaktamu, po czym roztwór kondensu-
je się ze 100 g 30%-ego wodnego roztworu alde-
hydu mrówkowego w obecności 0,1 mola stężonego
kwasu siarkowego. Otrzymuje się elastyczny pro-
dukt dobrze rozpuszczalny, dający błony ela-
styczne.

Przykład IX. 2 mole fenolu miesza się z 0,25
mola etylenoglikolu i 0,5 mola styrenu i rozpuszcza
w nich 70 g polikondensatu z kwasu ϵ -aminoka-
pronowego lub ϵ -kaprolaktamu. Po kondensacji ze
100 g wodnego roztworu aldehydu mrówkowego
i 0,1 mola stężonego kwasu siarkowego otrzymuje
się w przytoczonych już warunkach masę pla-
styczną, która jest rozpuszczalna w mieszaninie
metanol-benzen-toluen-octan butylowy. Po wysu-
szeniu roztworów otrzymuje się elastyczną osłonę.

Przykład X. Miesza się 2 mole o-krezolu
z 0,5 mola butanolu i rozpuszcza w nich 70 g poli-
kondensatu z kwasu ϵ -aminokapronowego lub
 ϵ -kaprolaktamu. Po kondensacji z aldehydem
mrówkowym i po zwykłej przeróbce otrzymuje się
elastyczny produkt, który z roztworu metanolo-
wego daje błony elastyczne.

Korzystnie jest w celu wytwarzania lakierów
zmieszać roztwory produktu według wynalazku
z fenolowymi roztworami polikondensatu z kwasu
 ϵ -kapronowego lub ϵ -kaprolaktamu.

Przykład XI. 5,7 g produktu otrzymanego
według przykładu X z 1,6 g dwufenylopropanu
rozpuszcza się w mieszaninie 10,2 g metanolu
i 2,5 g czterochlorku węgla. Roztwór ten miesza

się roztworem składającym się z 10,5 g polikon-
densatu z kwasu ϵ -kapronowego lub ϵ -kaprolak-
tamu, 46,1 g fenolu i 18,46 g benzenu. Z tego roz-
tworu lakierowego otrzymuje się po wysuszeniu
w temperaturze wyższej błonkę lakierową, która
przywiera mocno i posiada nadzwyczaj wysoką
wytrzymałość mechaniczną. Ponadto odznacza się
ona wysoką odpornością na przebicie elektryczne.

Przykład XII. W 2 molach fenolu i 0,5 mola
butanolu rozpuszcza się 50 g poliadypinianu sze-
ściometylenodwuaminy i kondensuje w sposób
opisany z aldehydem mrówkowym. Po przeróbce
otrzymuje się biały, elastyczny produkt. Można go
rozpuścić w mieszaninie metanolu i octanu buty-
lowego, zawierającej najkorzystniej 10—20%
fenolu.

Przykład XIII. Postępuje się jak w przykła-
dzie XII, stosując 62,5 g poliadypinianu sześci-
metylenodwuaminy. Po przeróbce otrzymuje się
miękką elastyczną masę, która jest rozpuszczalna
w mieszaninach metanolu z cyklicznymi węgło-
wodorami. Rotwory te dają po wysuszeniu błony
elastyczne.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania roztworów poliamidów
nierozpuszczalnych w alkoholach, znamienny
tym, że poliamidy rozpuszcza się w aromatycz-
nym oksydwiazku jak fenol, ewentualnie do-
dając jedno- lub wielowodorotlenowych alko-
holi i roztwory te kondensuje z aldehydem
mrówkowym w obecności katalizatora.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że
jako poliamidy stosuje się polikondensaty
z kwasu ϵ -aminokapronowego lub ϵ -kaprolakta-
mu albo z dwuamin i kwasów dwukarboksylo-
wych.

Hans Joachim Nicolai
Rudolf Scheithauer

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych