

NORGE



STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

Utlegningskrift nr. 117393

Int. Cl. C 08 g 20/02 Kl. 39b⁵-20/02

Patentsøknad nr. 167.461 Inngitt 28.III 1967

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.VII 1968

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 4.VIII 1969

Prioritet begjært fra: 1.IV-66 Tyskland,
nr. C 49.755

Chemische Werke Witten Gesellschaft mit beschränkter Haftung,
Witten/Ruhr, Tyskland.

Oppfinnere: Wolfgang Wolfes, Rotdornweg 15, Witten-Bommern og
Gustav Renckhoff, Ruhrstr. 79, Witten-Ruhr, Tyskland.

Fullmektig: Dr. ing. Harald Aarflot.

Fremgangsmåte for fremstilling av blandingspolyamider, av
tereftal- og isoftalsyre med alifatiske dikarboksylysyrer i
finkornet form.

Tillegg til patent nr. 110.373

Polyamider av aromatiske dikarboksylysyrer er for sprø
for en rekke tekniske anvendelser. Ved tilsetning av mindre meng-
der alifatiske dikarboksylysyrer oppnåes allerede en vesentlig øk-
ning av elastisiteten.

Fra norsk patent nr. 110 373 er det kjent en fremgangs-
måte for fremstilling av polyamider av isoftal- og tereftalsyre
i finkornet form, ved at diesterne av disse syrene med fenol el-
ler fenoler som er substituert med alkylgrupper eller benzylgrup-
per omsettes med ekvivalente mengder av et primært alifatisk el-
ler aralifatisk diamin i nærvær av et aromatisk hydrokarbon som
oppløsningsmiddel under omrøring ved temperaturer fra 20 - 150°C,
og den dannede suspensjon av et forkondensat etterkondenseres i

tilslutning hertil ved opphetning til en like under smelteområdet for polyamidet liggende høyere temperatur i området fra 170 - 350°C for å oppnå den ønskede polymerisasjonsgrad, eventuelt under trykk eller under utveksling av et opprinnelige oppløsningsmiddel med en høyere-kokende ikke-oppløser for polyamidet.

I DDR-patent nr. 45 279 beskrives dessuten en lignende fremgangsmåte for fremstilling av alifatiske polyamider, ved denne fremgangsmåte anvendes difenylestere av alifatiske dikarboksyler. Ved kombinasjon av de beskrevne kondensasjonsmetoder lar det seg også fremstille blandingspolyamider av tereftal- og/eller isoftalsyre med alifatiske dikarboksyler i finkornet form.

De anvendte difenylestere kan fremfor alt fremstilles på en økonomisk måte når de oppnåes ved omforestring av lavere alkylestere med fenoler. Denne fremgangsmåte er særlig anvendbar når de anvendte syrer fremstilles industrielt i form av sine lavere alkylestere slik som tilfellet er med tereftalsyre og isoftalsyre. Alifatiske dikarboksyler foreligger imidlertid industrielt i form av ~~ene~~ syrer.

I britisk patent nr. 996 218 beskrives en fremgangsmåte for fremstilling av polyheksametylentereftalamid, ved hvilken det tilsvarende salt opphetes forsiktig ved en temperatur som alltid er lavere enn smeltepunktet, inntil det oppstår et høypolymert polyamid. Denne fremgangsmåte er begrenset til slike polyamider som er høykrystallinske og som har overordentlig høye smeltepunkt.

I DAS nr. 1 195 493 beskrives en fremgangsmåte for fremstilling av polyamider ved hvilken utgangssaltene suspenderes i et ikke-oppløsningsmiddel, ved forsiktig oppvarming til en temperatur som alltid er lavere enn smeltepunktet for polyamidet som skal fremstilles, fullstendig gjøres kondenseringen under avspaltning av vann. Denne fremgangsmåte kan ikke anvendes ved fremstilling av blandingspolyamider som er sammensatt av aromatiske og alifatiske dikarboksyler.

Ved alle i de etterfølgende eksempler 1 - 9 angitte blandingspolyamider ble det også forsøkt å kondensere disse fra saltene i et inert suspensjonsmiddel - for dette ble det brukt aromatiske og alifatiske hydrokarboner - ved kondensasjonstemperaturer lavere enn smeltepunktene for utgangssaltene og polyamidene som skulle fremstilles. I alle tilfellene sammensintret saltene og dannet seige-klebrige belegg på kolbevegg og rør, etterat bare en brøkdel av den beregnede vannmengde var destillert av.

Det viste seg nå at man i henhold til den i norsk patent nr. 110 373 beskrevne fremgangsmåte også kan fremstille finkorne- de blandingspolyamider med opp til 50 molprosent alifatiske dikar- boksylsyrer med spesifikke viskositetstall på minst 0,8, når man ved kondenseringen erstatter inntil 50 molprosent av diaminene med amidaminer, som fremstilles i det organiske oppløsningsmiddel før polykondenseringen med difenylestrene, ved omsetning av de alifa- tiske dikarboksylsyrene med hele den diaminmengde som er nødven- dig for polykondenseringen under avspaltning av vann ved en tem- peratur over 150°C.

Den tillatte øvre temperaturgrense for etterkondenserin- gen er betinget av den nedre grense for polyamidets smelteområde, da ellers polyamidpartiklene kleber seg til hverandre og man får ikke noe pulverformet produkt. Det kan lett fastslås ved et for- søk. Polymeriseringsgraden kan varieres ved å forandre tempe- raturen og tiden for etteropphetningen, hvorunder det kreves mole- kylvekter svarende til et spesifikt viskositetstall på 0,8, for å få anvendelige egenskaper av polyamidene.

Etter tilendebragt kondensering fraskilles det finkorne- de polyamid fra suspensjonen og vaskes med et lettflyktig middel - f.eks. metanol. Derpå etterbehandles det, for å fjerne de sis- te spor av vedhengende flyktigere stoffer, ved forhøyet tempera- tur, eventuelt under anvendelse av vakuum, i en passende appa- rat, f.eks. i en omveltningstørker.

For fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen anvendes særlig difenylestrene av isoftal- og/eller tereftalsyre. Det kan imid- lertid også anvendes estere av disse syrer med alkylsubstituerte fenoler - f.eks. de isomere kresoler, xylenoler, tertiære butyl- fenoler osv.

Som alifatiske dikarboksylsyrer kommer i betraktning de vanlige for polyamider egnede syrer, som oksalsyre, adipinsyre, azelainsyre, sebasinsyre, dekan-dikarboksylsyre og dimeriserte fettsyrer. Disse kan også anvendes enkeltvis eller også i blan- dinger med hverandre.

Som diaminkomponentene kommer i betraktning de for frem- stilling av polyamider vanlige alifatiske, cykloalifatiske eller aralifatiske diaminer, f.eks. tetrametylendiamin, heksametylendi- amin, dekametylendiamin, 2-metylpentametylendiamin, trimetylheksa- metyldiamin, xylylendiamin, 4,4'-diamino-bis-cykloheksylmetan, 1-amino-3-aminometyl-3,5,5-trimetyl-cykloheksan osv.

Det er viktig at forkondenseringen er fullstendig. Dette muliggjøres ved at likevekten forskyves i retning av amiddannelsen ved et overskudd av diamin, og dessuten ved at kondensasjonsvannet fjernes raskt ved azeotrop destillasjon. Det er fordelaktig å lede destillatet over et tørkemiddel - som f.eks. K_2CO_3 - for å fjerne vannet fullstendig før destillatet strømmer tilbake i reaksjonskaret.

Det er også viktig at temperaturen under forkondenseringen velges så høy at aminsaltene av de alifatiske dikarboksylsyrerne smelter. I de fleste tilfelle oppløses forkondensatene med tiltagende amiddannelse i de aromatiske stoffene. Ved ufullstendig oppløsning må forkondensatet emulgeres til de minste dråper ved kraftig omrøring.

Som oppløsningsmiddel for omsetningen egner seg aromatiske hydrokarboner - som benzen, toluen, xylener, dietylbenzener, tetralin, difenyl eller dodecylbenzen. For å få et ønsket kokepunkt kan man også anvende blandinger av de nevnte oppløsningsmidler, eller arbeide under trykk eller vakuum

Den øvre grense for den molare andel av alifatiske dikarboksylsyrer er 50 %. Ved mengder større enn denne danner det seg oligomere amider som utfelles og danner klebrige belegg på kolbeveggen

Dietylbenzen har vist seg å være et særlig egnet oppløsningsmiddel. Dettets kokepunkt ligger på $180^{\circ}C$. Ved denne temperatur finner det allerede sted en amiddannelse av saltene, meget raskt og under avspaltning av vann. Ved etterkondenseringen av difenylesterne av tereftal- og isoftalsyre danner det seg en azeotrop med det frittblivende fenol, denne lar seg lett fraskille ved destillasjon. I tillegg til dette har dietylbenzen en ganske god oppløsningsevne for de amid-aminer som dannes i det første trinn.

De erholdte polyamider kan takket være deres pulverformede struktur lett oppløses i de vanlige polyamid-oppløsningsmidler og forarbeides videre. De kan imidlertid også med en gang anvendes for forarbeidelse i sprøytstøpe- eller strengpressemaskiner, såfremt polyamidene er egnet for dette. Dessuten er de egnet for overtrekning av metaller ved hvirvelsintermetoden.

De i de følgende eksempler for karakterisering av polymeriseringsgraden angitte spesifikke viskositetstall for polyamidene ble bestemt ved måling av viskositeten av en 1 % polymeroppløsning (1 g substans pr. 100 ml oppløsning) i fenol/tetrakloretan

(60/40) i Ostwald-viskosimeter ved en temperatur på 25°C.

De angitte smelteområder ble iaktatt med et mikroskop for bestemmelse av smeltepunkter, dvs. et mikroskop utstyrt med et opphetbart bord.

Eksempel 1.

I en 1 liters trehalskolbe som var forsynt med rører, vannutskiller, dryppetrakt og termometer ble

7,3 g	adipinsyre (0,05 mol) og
40,0 g	dodekametylendiamin (0,2 mol) i
300,0 ml	dietylbzen

rørt sammen under oppvarming. Det dannet seg et tungt-krystalliserbart salt i suspensjon. Under god omrøring ble det raskt opphetet til kokepunktstemperaturen. Ved 150°C begynner amiddannelsesreaksjonen med avspaltning av vann. Det avspaltede vann føres raskt bort ved 180°C sammen med dietylbenzen-dampene og fraskilles ved hjelp av en vannutskiller. Etter 1 time er størstedelen av vannet utskilt. Deretter byttes vannutskilleren ut med et vannavkjølt gjennomstrømningsrør, i hvilket det er anbragt en Soxleth-hylse som er fylt med vannfritt K_2CO_3 . De kondenserte dietylbenzendamper ledes i ytterligere 1 time gjennom tørkehylsen og føres deretter tilbake i reaksjonskolben. Under amiddannelsen dannet det seg litt etter litt en lett uklar oppløsning. Under god omrøring ble oppløsningen avkjølt til 150°C og i løpet av 30 minutter ble tildryppet en oppløsning av 47,7 g av en difenylesterblanding (0,15 mol) av 70 % tereftalsyre og 30 % isoftalsyre i 100 ml dietylbenzen. Øyeblikkelig utfeltes et pulver av blandingspolyamid. For å fullstendiggjøre kondenseringen etterrørtes i ytterligere 3 timer ved kokepunktet. Etter avkjøling til romtemperatur avsuges det fremdeles finkornede polyamid, det vaskes med metanol og tørkes. De siste vedhengende flyktige bestanddeler fjernes i vakuum ved opphetning til 190°C

Spesifikt viskositetstall:	1,95
Smelteområde:	235-250°C

Eksempel 2

Kondenseringen ble utført i den samme apparatur som er beskrevet i eksempel 1.

9,4 g azelainsyre (0,05 mol) ble under god omrøring opphetet til 160°C sammen med

117393

6

31,6 g nonametylendiamin (0,2 mol) i en blanding av
300,0 ml dodecylbenzen og
30,0 ml benzen.

Ved denne temperatur kokte benzenet med kraftig tilbakeløp over en vannutskiller. Etterat ca. 1,5 ml vann var fraskilt ble på samme måte som beskrevet i eksempel 1 det kondenserte benzen ført tilbake i kolben via en tørkehylse. I løpet av 3 timer dannet det seg en uklar oppløsning, til hvilken det ble tildryppet en oppvarmet oppløsning av 47,7 g av en difenylesterblanding (0,15 mol) av 70 % tereftalsyre og 30 % isoftalsyre i 100 ml dodecylbenzen.

Øyeblikkelig utfeltes polyamidet i pulverform.

Suspensjonen ble deretter etterkondensert i ytterligere 3 timer ved 190°C. Denne temperatur kan lett innstilles ved at det under vedholdende kokning avdestilleres nettopp så meget benzen at kolbetemperaturen stiger til 190°C.

Polyamidpulveret isoleres og renses, som beskrevet i eksempel 1

Spesifikt viskositetstall: 3,71
Smelteområde: 253-265°C

Eksempel 3

9,2 g dekan-dikarboksylsyre (0,04 mol) ble omsatt med
31,6 g nonametylendiamin (0,2 mol) i
300,0 ml dietylbenzen

under de samme betingelser som er beskrevet i eksempel 1. Deretter tildryppes det fremstillede amidamin en varm oppløsning av 50,88 g difenyltereftalat (0,16 mol) i 100 ml dietylbenzen. Det utfelte blandingspolyamid-pulver etterkondenseres i ytterligere 3 timer i en autoklav ved 230°C.

Polyamidet isoleres og etterbehandles som beskrevet i eksempel 1.

Spesifikt viskositetstall: 2,08
Smelteområde 260-270°C.

Eksempel 4

På samme måte som beskrevet i eksempel 3 ble
50 mol% dekan-dikarboksylsyre omsatt med
nonametylendiamin i
dietylbenzen og polykondensert med
50 mol% difenyltereftalat.

Kondenseringen ble foretatt ved tilbakeløpstemperaturen i 3 timer.

Spesifikt viskositetstall: 1,55
Smelteområde: 220-235°C.

Eksempel 5

På samme måte som beskrevet i eksempel 3 ble en blanding av

2,52 g oksalsyre (0,02 mol) og
9,20 g dekan-dikarboksylsyre (0,04 mol) omsatt med
40,00 g dodekametylendiamin (0,2 mol) i
300,00 ml dietylbenzen

ved kokepunktstemperaturen for å danne et amidamin, derefter ble det polykondensert med 44,5 g difenyltereftalat (0,14 mol).

Spesifikt viskositetstall: 1,15
Smelteområde: 245-255°C

Eksempel 6

På samme måte som i eksempel 1 ble

12,2 g av en dimer-fettsyre (syretall=184, 0,02 mol)
omsatt med
23,2 g heksametylendiamin (0,2 mol) i
300,0 ml dietylbenzen

for å danne et amid. Det oppsto en gulfarvet, klar oppløsning. Til denne ble det ved 80°C tildryppet en oppløsning av 57,24 g av en difenylester-blanding (0,18 mol) av 40 % tereftalsyre og 60 % isoftalsyre i 100,0 ml dietylbenzen. Det ble utfelt et blandingspolyamid-pulver. Suspensjonen ble etterkondensert under god omrøring i 3 timer ved 180°C

Det spesifikke viskositetstall lar seg ikke bestemme, da polyamidet allerede er delvis fornett. Dets karakter av polykondensat erkjennes ved smeltning av en pulverprøve. Det oppstår et mørkegult, meget seigt produkt

Mykningsområde: 220-235°C.

Eksempel 7

På samme måte som beskrevet i eksempel 1 ble

12,2 g av en dimer-fettsyre (syretall=184, 0,02 mol)
og
2,52 g oksalsyre (0,02 mol) omsatt med
40,0 g dodekametylendiamin (0,2 mol) i
300,0 ml dietylbenzen

for å danne amid Det oppsto en gulfarvet, klar oppløsning. Ved

117393

8

140°C ble det under god omrøring tildryppet en oppløsning av 50,9 g av en difenylester-blanding (0,16 mol) av 70 % tereftalsyre og 30 % isoftalsyre i 100 ml dietylbenzen. Det utfeltes et blandingspolyamid-pulver. Suspensjonen ble under god omrøring etterkondensert i 3 timer ved 180°C.

Da det også i dette eksempel oppsto et svakt fornettett blandingspolyamid kan den polymere karakter bare sluttet av det smeltede pulvers store seighet

Mykningsområde: 230-255°C.

Eksempel 8

På samme måte som i eksempel 1 ble

9,2 g dekandikarboksylsyre (0,04 mol) omsatt med en blanding av

28,0 g dodekametylendiamin (0,14 mol) og

10,2 g 1-amino-3-aminometyl-3,5,5-trimetylcykloheksan (0,06 mol) i

400,0 ml dietylbenzen

for å danne amid. Deretter ble 50,88 g difenyltereftalat (0,16 mol) tilsatt og kondensert i 4 timer ved 165°C. Det fremstilte blandingspolyamidpulver ble isolert og etterbehandlet slik som beskrevet i eksempel 1

Spesifikt viskositetstall: 1,2

Smelteområde: 225-235°C.

Eksempel 9

På samme måte som beskrevet i eksempel 1 ble

7,3 g adipinsyre (0,05 mol) omsatt med en diaminblanding av

30,0 g dodekametylendiamin (0,15 mol) og

6,8 g para-xylylendiamin (0,05 mol) i en blanding av

100,0 ml xylen og

200,0 ml dietylbenzen

for å danne amid. Det avspaltede vann ble fjernet ved reaksjonstemperaturen på 155°C. Etter 3 timer ble en oppløsning av 47,7 g av en difenylesterblanding (0,15 mol) av 70 % tereftalsyre og 30 % isoftalsyre i 100 ml dietylbenzen tildryppet. Etter at polyamidpulveret var utfelt, ble det etterkondensert i en røreautoklav i 3 timer ved 170°C

Spesifikt viskositetstall: 0,965

Smelteområde: 240-255°C.

P a t e n t k r a v

Videre-utvikling av fremgangsmåte for fremstilling av polyamider av isoftal- og/eller tereftalsyre i finkornet form ved omsetning av diarylesterne av isoftal- og/eller tereftalsyre med fenol, som eventuelt er ubstituert med alkylgrupper eller benzylgrupper, med ekvivalente mengder av et primært alifatisk eller aralifatisk diamin i nærvær av aromatiske hydrokarboner som oppløsningsmiddel under omrøring ved temperaturer fra 20-150°C og i tilslutning hertil etterkondensering av den dannede suspensjon av forkondensatet ved opphetning til en like under smelteområdet for polyamidet liggende høyere temperatur i området fra 170-350°C for å oppnå den ønskede polymerisasjonsgrad, eventuelt ved anvendelse av trykk eller utveksling av det opprinnelige oppløsningsmiddel med en høyere kokende ikke-oppløser for polyamidet i henhold til norsk patent nr. 110 373,

k a r a k t e r i s e r t ved at man ved kondenseringen erstat- ter opp til 50 molprosent av diaminene med amidaminer, som før polykondenseringen med difenylesterne i det organiske oppløsnings- middel fremstilles av de alifatiske dikarboksylsyrer med hele den for polykondenseringen nødvendige diaminmengde, ved en temperatur over 150°C under avspaltning av vann.

Anførte publikasjoner: -