



CO8g 20/02

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

396⁵, 20/02

Nr 47303

Kl. ~~30 c, 10~~
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)

Wiedoma, że przedzia poliamidowa wystawiona na działanie światła podlega znacznemu rozkładowi, który jest szczególnie wyraźny wtedy, gdy przedzia ta zawiera dwutlenek tytanu jako czynnik matujący. Wrażliwość przedzia na światło powiększa się z zawartością dwutlenku tytanu i gdy zawartość ta wynosi 0,5—3% w stosunku wagowym następuje szybki rozkład.

W celu zmniejszenia katalitycznego działania dwutlenku tytanu na rozkład poliamidów pod wpływem światła, proponowano dodawać do polimeru soli manganowych.

Przewodnie są stosowane nieorganiczne sole manganu, zwłaszcza fosforan, gdyż są one trwałe w temperaturze, w której polimer się wytwarza, stapia i wylizca. Dalszym koniecznym warunkiem jest, aby sole manganowe nie barwiły polimeru w sposób wyraźny.

Organiczne związki manganu nie były używane dotychczas, gdyż są one bardzo wrażliwe na temperaturę, w której prowadzi się polimeryzację, oraz są czułe na obecność kwasu octowego i innych kwasów stosowanych powszechnie jako stabilizatory ograniczające długość łańcucha polimeru. Proponowano stosować do tego celu szczawian manganu. Ta sól jest trwała w temperaturze polimeryzacji, jednak reaguje z kwasem octowym w obecności wody i zamienia się w octan manganu, który przy ogrzewaniu w obecności wody brązowieje i zabarwia polimer.

Celem wynalazku jest wytwarzanie poliamidów o zwiększonej odporności na działanie światła. Cel ten osiąga się według wynalazku w ten sposób, że monomer polimeryzuje się w obecności dwuzasadowej soli manganowej.

dwukarboksylowego kwasu organicznego, takiego jak kwas adypinowy lub sebacynowy w obecności stabilizatora łańcucha polimeru, wybranego z dwukarboksylowych kwasów organicznych i to tego samego kwasu, z którego jest utworzona wyżej wymieniona sól manganowa, zwłaszcza acetylamidu kwasu ϵ -aminokapronowego o wzorze $\text{CH}_3\text{CONH} - (\text{CH}_2)_5\text{COOH}$. Otrzymany w ten sposób polimer, zawierający dodatek dwutlenku tytanu w ilości 0,2–3%, jest odporny na działanie światła.

Dwuzasadową sól manganową kwasu adypinowego lub sebacynowego otrzymuje się najkorzystniej przez poddanie reakcji wodnego roztworu dwuzasadowego kwasu w stanie wrzenia z węglanem manganu w ilości odpowiadającej ilości stechiometrycznej, aż do całkowitego wydzielania dwutlenku węgla.

Otrzymaną sól manganową można stosować bezpośrednio w postaci roztworu lub w stanie krystalicznym.

Roztwór dwuzasadowej soli manganowej kwasu dwukarboksylowego dodaje się do monomeru lub roztworów monomeru zawierających 0,2–3% TiO_2 jako środek matujący, w ilości 0,001–0,01%, najkorzystniej 0,004–0,006% w stosunku do wagi monomeru w przeliczeniu na mangan.

Użyty acetylamid kwasu aminokapronowego wytwarza się z kwasu ϵ -aminokapronowego i bezwodnika kwasu octowego w stosunku molowym 1:2.

Po zakończeniu reakcji, która jest egzotermiczna, roztwór rozcieńcza się wodą i następnie oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem nadmiar wody oraz wytworzony kwas octowy. Związek acetylowy oczyszcza się przez krystalizację z wrzącej wody. Jest on białą krystaliczną substancją, bardzo słabo rozpuszczającą się w zimnej wodzie i posiada temperaturę topnienia 105–108°C.

Acetylamid kwasu dwukarboksylowego użyty jako stabilizator długości łańcucha polimeru może być dodany do monomeru osobno od dwuzasadowej soli manganowej. Ilość stabilizatora łańcucha może wynosić ilość stechiometryczną, jak to jest dobrze znane specjalistom w tej dziedzinie, przy czym ilość ta zależy od stopnia polimeryzacji danego polimeru, którą chce się osiągnąć, a więc jego lepkości. Kwas dwukarboksylowy oblicza się w proporcji stechiometrycznej jako reagent jednofunkcyjny. Jeżeli przewiduje się jakiejkolwiek straty stabilizatora, należy wprowadzić odpowiedni jego nadmiar. W praktyce stosuje się różne ilości, najkorzyst-

niej 1 mol stabilizatora na 80 moli monomeru, do 1 mol stabilizatora na 320 moli monomeru. Jeżeli jako stabilizator długości łańcucha polimeru użyty jest ten sam kwas dwukarboksylowy, od którego pochodzi sól manganowa, może być wskazane przygotowanie roztworu powyższego kwasu dwukarboksylowego w ilości odpowiedniej do stabilizacji łańcucha polimeru i nadmiaru proporcjonalnego do ilości potrzebnej do otrzymania soli manganowej, potrzebnej do stabilizacji polimeru na działanie światła, dodanie do tego roztworu węglanu manganu w ilości stechiometrycznej do reakcji z wyżej wymienionym nadmiarem, przeprowadzenie tej reakcji w temperaturze wrzenia i użycie tak otrzymanego roztworu jako stabilizatora łańcucha i stabilizatora wrażliwości na światło.

Polimeryzację prowadzi się w znany sposób. Jeżeli na przykład monomerem jest kaprolaktam, proces prowadzi się przez ogrzewanie w obecności, przynajmniej na początku, z co najmniej 0,1% wody w stosunku wagowym do monomeru, w temperaturze 180–350°C, korzystnie 240–300°C, aż do osiągnięcia wymaganej lepkości (przeważnie w ciągu 6–36 godzin) i przy ewentualnym użyciu ciśnienia 1–20 atm., jednak ciśnienie to w czasie procesu zmniejsza się, a w końcowym stadium reakcji, w razie potrzeby ale nie koniecznie, nawet stosuje się podciśnienie.

Jeżeli monomerem jest adypinian heksametylenodwuaminy lub metaksylenodwuaminy, przez początkowe ogrzewanie w obecności dostatecznej ilości wody, aby reakcja przebiegała w cieczy (najlepiej 30–60% w stosunku wagowym do monomeru), w naczyniu zamkniętym w temperaturze co najmniej 180°C, korzystnie w temperaturze 180–240°C i pod ciśnieniem 2–20 atm., aż do wytworzenia polimeru o stosunkowo niskim ciężarze cząsteczkowym, po czym wytworzone ciśnienie w naczyniu zamkniętym odpuszcza się i kontynuuje ogrzewanie w temperaturze 240–350°C, korzystnie 260–290°C, ewentualnie przy zastosowaniu strumienia gazu obojętnego albo podciśnienia, aż do otrzymania wymaganej lepkości, przeważnie w ciągu 1–10 godzin.

Jeżeli monomerem jest kwas 11-aminoundekanowy, przez ogrzewanie mieszaniny monomeru z wodą w ilości 10–300% wody, korzystnie 20–60% wody w stosunku wagowym do monomeru, w naczyniu zamkniętym, w temperaturze 150–230°C, korzystnie pod ciśnieniem 3–15 atm., aż do wytworzenia polimeru o stosunkowo niskim ciężarze cząsteczkowym, odpuszczenie ciś-

nienia i kontynuowanie ogrzewania w temperaturze 190–320°C, korzystnie 230–280°C, ewentualnie przy zastosowaniu strumienia gazu obojętnego lub pod zmniejszonym ciśnieniem, aż do otrzymania wymaganej lepkości, przeważnie w ciągu 2–15 godzin; Polimer można również wytworzyć z roztworu lub zawiesiny monomeru w wodzie, zatomizowanie tej mieszaniny, szybkie odparowanie z niej wody przez styczność z powierzchnią ogrzaną do temperatury co najmniej 180°C, spowodowanie wytworzenia się polimeru o stosunkowo niskim ciężarze cząsteczkowym i wreszcie zakończenie kondensacji jak to opisano powyżej.

W każdym z tych przypadków otrzymuje się biały polimer, który daje przędzę odporną na światło, nawet przy dużej zawartości TiO_2 w granicach 2–5%.

Podane niżej przykłady wyjaśniają bliżej wyłazek, jednak nie ograniczają go.

Przykład I. Do 20-litrowego autoklawu wprowadza się 10 kg kaprolaktamu zawierającego 45 g dwutlenku tytanu typu Anatase, 500 ml wody, 45,5 g acetylamidu kwasu aminokapronowego oraz 50 ml wodnego roztworu zawierającego 1,80 g adypinianu manganowego otrzymanego przez przereagowanie aż do całkowitego wydzielienia CO_2 , wodnego roztworu 1,33 g kwasu adypinowego z 1,05 g świeżo przygotowanego węglanu manganu. Zawartość autoklawu doprowadza się w ciągu 2 godzin do temperatury 260°C przy stałym odpuszczaniu pary wodnej i utrzymuje się tę temperaturę przy ciśnieniu atmosferycznym w ciągu 14 godzin, z zastosowaniem mieszania.

W tym stadium doprowadza się autoklaw stopniowo w ciągu 2 godzin, przez zastosowanie pompy próżniowej, do ostatecznego ciśnienia 260 mm Hg. Na koniec, utworzony polimer wytłacza się pod ciśnieniem gazu obojętnego, studzi i tnie na regularne granulki.

Otrzymany polimer jest biały i posiada lepkość względną 2,68 w roztworze kwasu siarkowego (o stężeniu 1%).

Po przemyciu i osuszeniu polimer przędzie się na przędzarce zaopatrzonej w ogrzewaną głowicę na miano 15 den nici pojedynczej i 30 den nici sześciokrotnej. Odporność na działanie światła oznacza się za pomocą spadku wytrzymałości na zerwanie taśmy przemytej i ustabilizowanej, wykonanej z badanej przędzy po wystawieniu jej na działanie światła w aparacie Fade-Ometer firmy Atlas Electric Devices Co., Chicago, w warunkach określonych przez

ASTM-Standards on Textile Materials — D.506-50 T-1951 str. 174 i następne.

Polepszenie odporności na światło przędzy otrzymanej z tego polimeru można łatwo udowodnić. Po 100-godzinym naświetlaniu w aparacie Fade-Ometer przeciętny spadek wytrzymałości na rozerwanie wyniósł 3% dla miana 15/1 i 4% dla miana 30/6, podczas gdy przędza z polimeru przygotowanego w tych samych warunkach, jak opisano powyżej, ale bez dodatku adypinianu manganowego, wykazała po 100-godzinym naświetlaniu przeciętny spadek wytrzymałości wynoszący 43% dla miana 15/1 i 57% dla miana 30/6.

Przykład II. Postępuje się podobnie jak w przykładzie I z tą różnicą, że stosuje się 200 g dwutlenku tytanu typu Anatase (2% w stosunku do wagi monomeru).

Polimer jest biały i posiada względną lepkość 2,81 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 6% dla miana 15/1 i 8% dla miana 40/10 w stosunku do przeciętnego spadku wytrzymałości wynoszącego 41% dla miana 15/1 i 70% dla miana 40/10, otrzymanych dla przędzy z polimeru wytworzonego w tych samych warunkach ale bez dodatku adypinianu manganowego.

Przykład III. Postępuje się podobnie jak w przykładzie I z tą różnicą, że stosuje się 45 g dwutlenku tytanu typu Anatase LF. Ten typ TiO_2 jest wytwarzany przez British Titan Products i jest specjalnie traktowany dla polepszenia jego odporności na światło. Otrzymany polimer jest biały i posiada względną lepkość 2,68 w roztworze kwasu siarkowego. Przeciętny spadek wytrzymałości przędzy z tego polimeru po 100-godzinym naświetlaniu w aparacie Fade-Ometer, w warunkach opisanych w przykładzie I, wyniósł 1,5% dla miana 15/1 i 2,5% dla miana 30/6 w stosunku do przeciętnego spadku wytrzymałości wynoszącego 29% dla miana 15/1 i 42% dla miana 30/6, które otrzymano dla przędzy z polimeru wytworzonego w tych samych warunkach ale bez dodatku adypinianu manganowego.

Przykład IV. Postępuje się podobnie jak w przykładzie I z tą różnicą, że stosuje się 45 g dwutlenku tytanu typu Unitane 0-310. Ten typ

dwutlenku tytanu jest wytwarzany przez American Cyanamid Corp. i jest specjalnie traktowany w celu polepszenia jego odporności na światło. Otrzymany polimer jest biały i posiada względną lepkość 2,71 w roztworze kwasu siarkowego.

Przeciętny procentowy spadek wytrzymałości na rozerwanie przędzy otrzymanej z tego polimeru po 100-godzinym naświetlaniu w aparacie Fade-Ometer w warunkach opisanych w przykładzie I, wyniósł 2% 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, otrzymanych dla przędzy z polimeru wytworzonego w tych samych warunkach ale bez dodatku dwuzasadowego adypinianu manganowego.

Przykład V. Postępuje się podobnie jak w przykładzie I z tą różnicą, że jako stabilizator na działanie światła stosuje się 150 ml wrzącego wodnego roztworu zawierającego 2,29 g sebacynianu manganowego otrzymanego przez reakcję aż do całkowitego wydzielenia się CO_2 , roztworu 2,02 g kwasu sebacynowego z 1,05 g świeżo przygotowanego węglanu manganowego.

Otrzymany polimer jest biały i posiada względną lepkość 2,65 w roztworze kwasu siarkowego.

Przeciętny procentowy spadek wytrzymałości na rozerwanie przędzy otrzymanej z tego polimeru po 100-godzinym naświetlaniu w aparacie Fade-Ometer w warunkach opisanych w przykładzie I wyniósł 2% dla miana 15/1 i 6% dla miana 30/6, co jest wynikiem dużo lepszym niż zachowanie się przędzy otrzymanej bez dodatku dwuzasadowego sebacynianu manganowego (patrz przykład I).

Przykład VI. Do 20-litrowego autoklawu wprowadza się 7 kg adypinianu heksametylenodwuaminy, zawierającego 0,45% na wagę dwutlenku tytanu typu Anatase, 63 g acetylamidu kwasu aminokapronowego, 3,050 kg wody destylowanej i 35 ml wodnego roztworu zawierającego 1,26 g dwuzasadowy adypinian manganowy, otrzymanego jak opisano w przykładzie I.

Zawartość autoklawu doprowadza się do temperatury 110°C i usuwa 50% wprowadzonej wody przez destylację i podwyższa się temperaturę stopniowo w ciągu 1 godziny do 180°C i ciśnienie do 5 atm. Następnie podwyższa się stopniowo temperaturę do 250°C utrzymując ciśnienie 5 atm. przez odpuszczanie gazów. Z kolei odpuszcza się stopniowo ciśnienie w ciągu 1

godziny do ciśnienia atmosferycznego i podwyższa temperaturę masy do 275°C, utrzymując te warunki w ciągu 2 godzin przy zastawianiu mieszania. W tym stadium obniża się ciśnienie w autoklawie w ciągu 4 godzin przy pomocy pompy próżniowej do ciśnienia ostatecznego wynoszącego kilka milimetrów Hg i utrzymuje przy tym ciśnieniu w ciągu dalszej pół godziny. W końcu przywraca się ciśnienie przy użyciu gazu obojętnego, wytłacza polimer, studzi go i tnie na regularne granulki. Otrzymany w ten sposób polimer jest biały i posiada istotną lepkość 1,65 w roztworze metakrezolu.

Przeciętny spadek wytrzymałości przędzy otrzymanej z tego polimeru po 100-godzinym naświetlaniu w aparacie Fade-Ometer w warunkach opisanych w przykładzie I wyniósł 3,5% dla miana 15/1 i 5% dla miana 30/6 w stosunku do przeciętnego spadku wytrzymałości wynoszącego 32% dla miana 15/1 i 46% dla miana 30/6, stwierdzonego dla przędzy z polimeru otrzymanego w tych samych warunkach ale bez dodatku dwuzasadowego adypinianu manganowego.

Przykład VII. Postępuje się podobnie jak w przykładzie VI z tą różnicą, że stosuje się 7 kg adypinianu metaksylienuodwuaminy.

Polimeryzację prowadzi się według przykładu VI opisanego dla adypinianu heksametylenodwuaminy.

Otrzymany polimer jest biały i posiada istotną lepkość 0,94 w roztworze metakrezolu.

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 5,5% dla miana 15/1 i 7% dla miana 30/6 w stosunku do przeciętnego spadku wytrzymałości wynoszącego 52% dla miana 15/1 i 58% dla miana 30/6, stwierdzonego dla przędzy wytworzonej z polimeru otrzymanego w tych samych warunkach ale bez dodatku dwuzasadowego adypinianu manganowego.

Przykład VIII. Postępuje się podobnie jak w przykładzie V z tą różnicą, że stosuje się 10 kg kwasu aminoundekanoowego, zawierającego 0,5% dwutlenku tytanu typu Anatase, 70 g acetylamidu kwasu aminokapronowego, 3,2 kg wody destylowanej i 150 ml wrzącego wodnego roztworu zawierającego 2,29 g sebacynianu manganowego, otrzymanego według przykładu V. Zawartość autoklawu doprowadza się do temperatury 180°C i ciśnienia do 8 atm. w ciągu 2 godzin. Następnie podwyższa się dalej temperatu-

nę do 275°C utrzymując ciśnienie 6 atm. przez odpuszczanie gazów, z kolei obniżając stopniowo ciśnienie w ciągu 2 godzin do ciśnienia atmosferycznego doprowadzając masę do temperatury 260°C i utrzymując ją w tych warunkach w ciągu 2 godzin z zastosowaniem mieszania. W tym stadium wprowadza się lekki strumień gazu obojętnego w ciągu pół godziny, po czym wytłacza polimer ciśnieniem tego gazu, studzi go i tnie na regularne granulki.

Otrzymany polimer jest biały i posiada istotną lepkość 0,98 w roztworze metakrezolu.

Przeciętny spadek wytrzymałości na zerwanie przedczy otrzymanej z tego polimeru po 100-godzinym naświetlaniu w aparacie Fade-Ometer w warunkach opisanych w przykładzie I, wyniósł 4% dla miana 15/1 i 5% dla miana 30/6 w stosunku do przeciętnego spadku wytrzymałości wynoszącego 33% dla miana 15/1 i 42% dla miana 30/6, stwierdzonych dla przedczy z polimeru otrzymanego w tych samych warunkach ale bez dodatku dwuzasadowego sebacyanu manganowego.

Przykład IX. Do 20-litrowego autoklawu wprowadza się 13 kg kaprolaktamu, 600 g wody, 58,5 dwutlenku tytanu typu Anatase, 39,6 g kwasu sebacynowego i 200 ml wrzącego wodnego roztworu otrzymanego przez reakcję aż do całkowitego wydzielenia CO_2 , 2,63 g kwasu sebacynowego z 1,36 g świeżo przygotowanego węglanu manganowego. Zawartość autoklawu doprowadza się w ciągu 2 godzin przy stopniowym odpuszczaniu pary, do temperatury 260°C i utrzymuje w tej temperaturze i przy ciśnieniu atmosferycznym przez 14 godzin przy zastosowaniu mieszania. W tym stadium doprowadza się ciśnienie w autoklawie w ciągu 2 godzin przy stopniowym zastosowaniu pompy próżniowej do 240 mm Hg. Następnie otrzymany polimer wytłacza się za pomocą ciśnienia gazu obojętnego, a następnie studzi się i tnie na regularne granulki.

Otrzymany polimer jest biały i posiada względną lepkość 2,65 w roztworze kwasu siarkowego (o stężeniu 1%).

Podczas przerw i wysuszeniu polimer przedzie się na przedzarce z ogrzewaną głowicą na miano 15 den nici pojedynczej i 30 den nici sześciokrotnej.

Odporność na działanie światła oznacza się za pomocą spadku wytrzymałości na zerwanie stałym prądowej i ustabilizowanej, wykonanej z przedczy po naświetlaniu w aparacie Fade-Ometer firmy Atlas Electric Devices Co., Chi-

cago, w warunkach określonych przez ASTM Standards on Textile Materials - D-558-39 T - wydanie 1951, str. 174 i następnę.

Polepszenie odporności na działanie światła przedczy otrzymanej z tego polimeru łatwo jest udowodnić jak następuje:

Po 100-godzinym naświetlaniu w aparacie Fade-Ometer przeciętny procentowy spadek wytrzymałości na zerwanie wyniósł 3% dla miana 15/1 i 5% dla miana 30/6, podczas gdy przedczy z polimeru otrzymanego w tych samych warunkach ale bez dodatku soli manganowej kwasu sebacynowego wykazała po 100-godzinym naświetlaniu przeciętny spadek wytrzymałości wynoszący 43% dla miana 15/1 i 57% dla miana 30/6.

Przykład X. Postępuje się podobnie jak w przykładzie I z tą różnicą, że stosuje się 260 g (2% w stosunku do wagi monomeru) dwutlenku tytanu typu Anatase.

Otrzymany polimer jest biały i posiada względną lepkość 2,85 w roztworze kwasu siarkowego.

Przeciętny procentowy spadek wytrzymałości przedczy otrzymanej z tego polimeru po 100-godzinym naświetlaniu w aparacie Fade-Ometer w warunkach opisanych w przykładzie I, wyniósł 5% dla miana 15/1 i 11% dla miana 40/10 w stosunku do przeciętnego spadku wytrzymałości wynoszącego 41% dla miana 15/1 i 70% dla miana 40/10 dla przedczy z polimeru otrzymanego w tych samych warunkach ale bez dodatku soli manganowej kwasu sebacynowego.

Przykład XI. Postępuje się podobnie jak w przykładzie I, z tą różnicą, że stosuje się 58,5 g TiO_2 typu Anatase LF jako środka matującego. Ten typ TiO_2 jest produktem firmy British Titan Products, traktowanym w specjalny sposób w celu polepszenia odporności na światło.

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

Przeciętny spadek wytrzymałości na zerwanie przedczy otrzymanej z tego polimeru po 100-godzinym naświetlaniu w aparacie Fade-Ometer w warunkach opisanych w przykładzie I wyniósł 2,5% dla miana 15/1 i 4% dla miana 30/6 w stosunku do przeciętnego spadku wytrzymałości wynoszącego 29% dla miana 15/1 i 42% dla miana 30/6, znalezionych dla przedczy z polimeru otrzymanego w tych samych warunkach ale bez dodatku soli manganowej kwasu sebacynowego.

Przykład XII. Postępuje się podobnie jak w przykładzie I, z tą różnicą, że stosuje się 58,5 g dwutlenku tytanu typu Unitane O-310 jako środka matującego. Ten typ dwutlenku tytanu jest produktem firmy American Cyanamid Corp., wytwarzanym specjalnie do polepszania odporności polimerów na światło.

Otrzymany polimer jest biały i posiada względną lepkość 2,60 w roztworze kwasu siarkowego.

Przeciętny spadek wytrzymałości na rozerwanie przedzy otrzymanej z tego polimeru po 100-godzinym naświetlaniu w aparacie Fade-Ometer w warunkach opisanych w przykładzie I wyniósł 1,5% dla miana 15/1 i 3% dla miana 30/6, podczas gdy przeciętny spadek wytrzymałości przedzy z polimeru otrzymanego w tych samych warunkach ale bez dodatku soli manganowej kwasu sebacynowego wyniósł 25% dla miana 15/1 i 38% dla miana 30/6.

Przykład XIII. Do 20-litrowego autoklawu wprowadza się 8 kg adypinianu heksametylenodwuaminy, 0,45% w stosunku wagowym dwutlenku tytanu typu Anatase, 3 kg wody destylowanej i 500 ml wrzącego wodnego roztworu otrzymanego przez reakcję aż do całkowitego usunięcia CO_2 , wodnego roztworu 59,4 kwasu adypinowego z 0,83 g świeżo przyrządzonego węglanu manganu.

Polimeryzację prowadzi się w następujący sposób: Usuwa się 50% zawartości wody przez destylację, po czym podwyższa temperaturę do 180°C w ciągu jednej godziny i ciśnienie do 5 atm., a następnie przy utrzymaniu ciśnienia podwyższa się temperaturę do 250°C. Z kolei w ciągu jednej godziny obniża się stopniowo ciśnienie do ciśnienia atmosferycznego, zaś temperaturę masy podwyższa do 275°C i utrzymuje w tej temperaturze przez 2 godziny stosując mieszanie. W tym stadium przez zastosowanie pompy próżniowej doprowadza się stopniowo ciśnienie w autoklawie w ciągu 1 godziny do ciśnienia paru milimetrów Hg i utrzymuje pod tym ciśnieniem w ciągu następnej pół godziny. Na koniec znów podwyższa się ciśnienie przy użyciu gazu obojętnego i przy jego pomocy wytłacza polimer, studzi go i tnie na regularne granulki.

Otrzymany polimer jest biały i posiada istotną lepkość 1,09 w roztworze metakrezolu.

Przeciętny spadek wytrzymałości na rozerwanie przedzy otrzymanej z tego polimeru po 100-godzinym naświetlaniu w aparacie Fade-Ometer w warunkach opisanych w przykła-

dzie I wyniósł: 3,5% 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 dla przedzy z polimeru otrzymanego w tych samych warunkach ale bez dodatku soli manganowej kwasu adypinowego.

Przykład XIV. Postępuje się podobnie jak w przykładzie V, z tą różnicą, że stosuje się 8 kg adypinianu metaksylenodwuaminy.

Polimeryzację prowadzi się według opisu w przykładzie V dotyczącego adypinianu heksametylenodwuaminy.

Otrzymany polimer jest biały i posiada istotną lepkość 0,94 w roztworze metakrezolu.

Przeciętny spadek wytrzymałości przedzy otrzymanej z tego polimeru po 100-godzinym naświetlaniu w aparacie Fade-Ometer w warunkach opisanych w przykładzie I wyniósł: 5% dla miana 15/1 i 12% dla miana 30/6 w stosunku do przeciętnego spadku wytrzymałości wynoszącego 52% dla miana 15/1 i 58% dla miana 30/6 dla przedzy z polimeru otrzymanego w tych samych warunkach ale bez dodatku soli manganowej kwasu adypinowego.

Przykład XV. Postępuje się podobnie jak w przykładzie I, z tą różnicą, że stosuje się 13 kg kwasu 11-aminoundekanowego zawierającego 0,45% w stosunku wagowym dwutlenku tytanu typu Anatase, 3,9 kg wody destylowanej, 70,5 g kwasu sebacynowego i 200 ml wrzącego wodnego roztworu otrzymanego przez reakcję 2,63 g kwasu sebacynowego z 1,36 g świeżo otrzymanego węglanu manganu.

Autoklaw doprowadza się do 180°C i 8 atm. ciśnienia w ciągu 2 godzin. Następnie temperaturę podwyższa się do 225°C przy utrzymaniu ciśnienia 8 atm. przez odpuszczanie gazu. Z kolei ciśnienie stopniowo obniża się w ciągu 2 godzin do ciśnienia atmosferycznego, przy czym temperaturę masy podwyższa się do 260°C i utrzymuje w tych warunkach przez 4 godziny z zastosowaniem mieszania.

W tym stadium wprowadza się w ciągu pół godziny strumień gazu obojętnego i ciśnieniem tego gazu wytłacza polimer, studzi go i tnie na regularne granulki.

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

Przeciętny spadek wytrzymałości na rozerwanie przedzy otrzymanej z tego polimeru po 100-godzinym naświetlaniu w aparacie Fade-Ometer w warunkach opisanych w przykła-

dzie I wyniósł 2%, dla miana 15/1 i 8%, dla miana 30/6 w stosunku do przeciętnego zmniejszenia wytrzymałości wynoszącego 33%, dla miana 15/1 i 42% dla miana 30/6 przędzy z polimeru otrzymanego w tych samych warunkach ale bez dodatku soli manganowej kwasu sebacynowego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania poliamidów odpornych na działanie światła, znamienny tym, że polimeryzację monomeru, z którego wytwarza się poliamid prowadzi się w obecności dwuzasadowej soli manganowej dwukarboksylowego kwasu organicznego, oraz stabilizatora łańcucha polimeru wybranego z grupy składającej się z dwukarboksylowych kwasów organicznych i acetylamidu kwasu ϵ -aminokapronowego.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako kwas organiczny stosuje się kwas adypinowy lub sebacynowy.
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że ilość stabilizatora łańcucha polimeru dobiera się w stosunku stechiometrycznym do przeciętnego ciężaru cząsteczkowego polimeru, który ma być otrzymany.
4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się stabilizator łańcucha polimeru w ilości 1 mol na 80 — 320 moli monomeru.
5. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się sól manganową otrzymaną na drodze reakcji wrzącego wodnego roztworu kwasu dwukarboksylowego ze stechiometryczną ilością węgla manganowego, aż do kompletnego usunięcia dwutlenku węgla, przy czym otrzymany w ten sposób roztwór dodaje się bezpośrednio do monomeru tworzącego poliamid.
6. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że sól manganową stosuje się w ilości 0,001 — 0,01%, zwłaszcza 0,004 — 0,006%, w stosunku wagowym do monomeru w przeliczeniu na mangan.
7. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się roztwór otrzymany przez zmieszanie roztworu kwasu dwukarboksylowego w ilości odpowiedniej do stabilizacji łańcucha polimeru oraz nadmiaru jego proporcjonalnego do ilości potrzebnej do otrzymania soli manganowej, potrzebnej do stabilizacji polimeru na działanie światła, z węglanu manganu, dodanego w ilości potrzebnej do przereagowania z wyżej wymienionym nadmiarem i poddanie reakcji w temperaturze wrzenia.
8. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako monomer stosuje się kaprolaktam.

SNIA VISCOSA
Società Nazionale Industria
Applicazioni Viscosa S.p.A.
Zastępca: inż. Kazimierz Siennicki
rzecznik patentowy