



Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 29 b, 3/60

Zgłoszono: 13.X.1965 (P 111 204)

Pierwszeństwo: 03.II.1965 Niemiecka
Republika
Federalna

MKP D 01 f. 7/04

Opublikowano: 10.VIII.1967

UKD

Współtwórcy wynalazku: dr Heinz Ratz, dr Hans Schübel

Właściciel patentu: Dynamit Nobel Aktiengesellschaft, Troisdorf (Niemiecka Republika Federalna)

Sposób wytwarzania filmów, folii i włókien na bazie polihydroksymetylenów

1

Wiadomo, że z roztworów poliwęglanu winyle-
nu można wytwarzać filmy, folie i nici, które
następnie na drodze zmydlenia alkalicznego można
przeprowadzać w odpowiednie wyroby polihydro-
ksymetylenowe, zachowując ich pierwotny kształt
i wygląd. W porównaniu z wyrobami formowany-
mi z poliwęglanu winylenu odznaczają się one
przede wszystkim wysoką obojętnością chemiczną.

Jako rozpuszczalniki poliwęglanów winylenu
o wyższych ciężarach cząsteczkowych, które właś-
nie mają znaczenie dla przeróbki na wyroby for-
mowane, stosować można dwumetyloformamid,
dwumetyloacetamid, sulfotlenek metylu, γ -buty-
rolakton i węglan etylenu, spośród których w
praktyce stosuje się jednak tylko dwumetylofor-
mamid z powodu stosunkowo dogodnej tempera-
tury wrzenia.

W celu dokonania przeróbki polimerów poli-
węglan winylenu rozpuszcza się na gorąco w dwu-
metyloformamidzie, co do chwili całkowitego roz-
puszczenia trwa wiele godzin w zależności od
temperatury procesu, po czym z roztworu tego
wylewa się filmy lub folie, albo metodą przedzie-
nia na sucho przedzie nici, które następnie zmyd-
la się środkami alkalicznymi.

Jednak istotną wadą powyższego sposobu jest
to, że w trakcie rozpuszczania poliwęglanów wi-
nylenu w dwumetyloformamidzie na gorąco, na-
stępuje w mniejszym lub większym stopniu roz-
kład i odbudowa polimerów zależnie od tempe-

2

ratury rozpuszczania, co ujemnie wpływa na włas-
ności produktów wytwarzanych w ten sposób.
Otrzymane wyroby formowane są ciemno zabar-
wione oraz wykazują zmniejszony ciężar cząstecz-
kowy, zwiększoną kruchość i obniżoną wytrzyma-
łość.

Wyroby, które prawie nie zawierają produktów
rozkładu i odbudowy można więc wytwarzać
znanymi sposobami tylko w niższych tempera-
turach i przy długich czasach rozpuszczania. Fil-
my, folie i włókna wytworzone z roztworów po-
liwęglanów winylenu w dwumetyloformamidzie
należy przed zmydleniem na odpowiednie wyro-
by polihydroksymetylenowe wysuszyć, co trwa
długo w związku z niską lotnością dwumetylo-
formamidu. Ponadto stosowanie dwumetyloforma-
midu w charakterze rozpuszczalnika jest nieeko-
nomiczne na skutek jego stosunkowo wysokiej
ceny.

Stwierdzono, że wymienionych wad wytwarza-
nia wyrobów formowanych z polihydroksymety-
lenów można uniknąć oraz otrzymywać produkty
o polepszonych właściwościach jeśli stosuje się spo-
sób według wynalazku, w którym zmydlenie po-
liwęglanu winylu przeprowadza się w dwu stop-
niach w opisany niżej sposób.

W sposobie według wynalazku w pierwszym
etapie poliwęglan winylenu poddaje się reakcji
z aminą, jak na przykład dwuetanoloaminą, mor-
foliną, propyloaminą, butyloaminą, najkorzystniej

z etanoloaminą, otrzymując rozpuszczalny w wodzie polihydroksyuretan całkowicie lub w przeważającym stopniu o wzorze ogólnym podanym na rysunku, w którym R oznacza grupę alifatyczną, cykloalifatyczną, aromatyczną lub heterocykliczną, która ze swojej strony może zawierać grupy OH.

Reakcja przebiega łatwo w temperaturach od około 10° do około 30°C i przy jednoczesnym intensywnym mieszaniu, przy czym po upływie krótkiego czasu otrzymuje się roztwór utworzonego polihydroksyuretanu. Następnie otrzymany lepki roztwór wprowadza się do metanolu lub acetonu, wytrącony osad przemywa, aż do usunięcia aminy i wyodrębnia produkt reakcji w postaci bezbarwnej, włóknistej masy. Masa ta bardzo łatwo rozpuszcza się w zimnej wodzie.

Z wodnych roztworów polihydroksyuretanów można wytwarzać w znany przez się sposób filmy, folie, powłoki lub włókna i następnie zmydlać je substancjami zasadowymi, na skutek czego otrzymuje się odpowiednie wyroby formowane z polihydroksymetyleny o zachowanym kształcie. Przez substancje zasadowe rozumie się tutaj wodorotlenki i alkohole metali alkalicznych lub metali ziem alkalicznych, amoniak, albo zasady organiczne, jak na przykład etanoloaminę lub aminy alifatyczne, które stosuje się najkorzystniej w postaci roztworu alkoholowego.

Proces zmydiania przeprowadza się w temperaturze od około 10° do około 50°C, przy czym nie stwierdza się odbudowy polimerów.

Wyroby formowane z polihydroksymetyleny wytwarzane sposobem według wynalazku są bezbarwne i znacznie mniej kruche od produktów wytwarzanych znanymi metodami.

W stopniowym zmydianiu poprzez polihydroksyuretany do polihydroksymetylenów można stosować poliwęglany winylenu o różnych lepkościach. Sposobem według wynalazku można również zmydlać kopolimery zawierające w przewodzie węglan winylenu otrzymując polimery zawierające jednostki hydroksymetylenowe. Jako kopolimery węglanu winylenu mają znaczenie na przykład polimery z następującymi komonomerami: akrylonitrylem, akryloamidem, akrylanami, metakrylanami, olefinami, jak na przykład etylen, propylen, butadien, styren lub podstawione styreny, na przykład dwumetylostyren, eterami winylowymi, chlorkiem winylidenu albo estrami winylowymi, jak na przykład octan winylu, propionian winylu lub chlorek winylu.

Aby uzyskać półprodukty rozpuszczalne w wodzie, a więc wygodne w przeróbce, nie zawsze jest konieczne przereagowanie z aminą wszystkich grup węglanowych zawartych w poliwęglanie winylenu lub jego kopolimerach. Na przykład przereagowanie z etanoloaminą około 50% grup węglanowych komopolimeru węglanu winylenu powoduje już dobrą rozpuszczalność tego materiału w wodzie. Taką częściową przemianę osiąga się na przykład, gdy na poliwęglany winylenu lub kopolimery o przeważającej zawartości grup węglanowinylenowych działa się roztworem odpowied-

niej aminy na przykład w metanolu lub etanolu, przy czym powstaje nierozpuszczalna w fazie organicznej bezbarwna, objętościowa masa, którą z roztworu wodnego można w opisany sposób przerabiać na wyroby polihydroksymetylenowe.

Aminę użytą w reakcjach można prawie ilościowo odzyskać przez rozfrakcjonowanie kąpieli strącających i zmydlających.

Sposób według wynalazku objaśniają poniższe przykłady.

Przykład I. Do 30 g poliwęglanu winylenu o lepkości względnej 2,8 dodaje się w temperaturze od około 10° do 30°C duży nadmiar świeżo przedestylowanej etanoloaminy (około 500–600 g) i intensywnie miesza. Po upływie około 5 minut reakcja jest zakończona i powstaje bezbarwny, lepki roztwór. Roztwór ten wprowadza się stosując mieszanie do metanolu albo acetonu, przy czym wytrąca się polihydroksyuretan w postaci bezbarwnej włóknistej masy. Masę tę przemywa się jeszcze dwukrotnie acetonem po 250 ml, aż do usunięcia etanoloaminy. Otrzymany polihydroksyuretan bardzo dobrze rozpuszcza się w zimnej wodzie bez uprzedniego suszenia tak, że można wytwarzać roztwory o różnym stężeniu, zależnie od przewidywanego przeznaczenia.

Przy wytwarzaniu folii sporządza się na przykład około 10–20%-owy wodny roztwór i wylewa go na płyty polietylenowe lub na krzemowane płyty szklane. Po upływie około 12 godzin folię można zdjąć i poddać zmydleniu. W tym celu umieszcza się ją w 1–2%-owym wagowo roztworze metanolanu sodowego w metanolu i podgrzewa do około 40°C. Reakcja jest zakończona po upływie 10–12 godzin. Otrzymuje się przezroczystą folię z polihydroksymetyleny, co stwierdza się na podstawie składu i widma w podczerwieni.

Użytą w reakcji etanoloaminę odzyskuje się przez przeróbkę kąpieli wytrącającej i zmydlającej zwykłymi metodami.

Przykład II. 30 g poliwęglanu winylenu o lepkości względnej 2,0 miesza się w temperaturze od około 10° do około 30°C z około 15–20-krotnym nadmiarem w stosunku do potrzebnej teoretycznie ilości świeżo przedestylowanej morfoliny, aż po około 20–30 minutach powstanie bezbarwny, lepki roztwór. Przy wprowadzaniu tego roztworu do acetonu wytrąca się bezbarwna włóknista masa, którą następnie przemywa się jeszcze dwukrotnie acetonem w ilości po 250 ml. Otrzymany polihydroksyuretan bez uprzedniego suszenia rozpuszcza się w zimnej wodzie i wylewa roztwór na stosowne podłoże. Po upływie około 12 godzin folię można zdjąć i zmydląć na folię polihydroksymetylenową w 1–2%-owym wagowo roztworze metanolanu sodowego w metanolu, w temperaturze około 40°C. Skład i widmo w podczerwieni materiału folii potwierdzają jego zmydlenie na polihydroksymetylen. Morfolinę można odzyskać z kąpieli.

Przykład III. 10 g poliwęglanu winylenu o lepkości względnej 2,5 poddaje się w temperaturze od około 10° do 30°C reakcji z nadmiarem dwuetanoloaminy (około 10-krotny nadmiar w stosunku do ilości potrzebnej teoretycznie), przy

czym otrzymuje się przezroczysty lepki roztwór.

Produkt reakcji wytrąca się przez wprowadzenie otrzymanego roztworu do metanolu. Otrzymuje się bezbarwną masę, którą przemywa się dalszymi porcjami metanolu. Następnie polihydroksyuretan rozpuszcza się w wodzie i roztwór poddaje przeróbce na folię w sposób opisany powyżej. Folia ta po około 12 godzinach przebywania w 1–2%-owym wagowo roztworze wodorotlenku sodowego w metanolu w temperaturze około 40°C, ulega zmydleniu na folię polihydroksymetylenową.

Na podstawie widma w podczerwieni i analizy materiału folii stwierdza się, że nastąpiło zmydlenie na polihydroksymetylen.

Dwuetanoaminę odzyskuje się przez przeróbkę kąpieli.

Przykład IV. 10 g kopolimeru 80% wagowo węglanu winylenu i 20% wagowo octanu winylu, o lepkości względnej 1,38 poddaje się reakcji z około 10–15-krotnym nadmiarem etanoloaminy w stosunku do potrzebnej teoretycznie ilości w temperaturze od około 10° do około 30°C. Powstaje przezroczysty lepki roztwór, z którego przez wprowadzenie do nadmiaru acetonu, otrzymuje się bezbarwny osad. Osad ten przemywa się dalszymi porcjami acetonu aż do usunięcia aminy i rozpuszcza w zimnej wodzie, po czym otrzymany wodny roztwór przerabia się w sposób opisany wyżej na folię polihydroksyuretanową, a tą z kolei przeprowadza się przez 10–12 godzinne zmydlenie 1%-owym wagowo metanolem roztworem ługu potasowego, w temperaturze około 40°C — w folię z polimeru o przewodze jednostek polihydroksymetylenowych. Skład i widmo w podczerwieni potwierdzają zmydlenie materiału folii na polimer zawierający w przewodze jednostki polihydroksymetylenowe.

Przykład V. Z poliwęglanu winylenu o lepkości względnej 2,95 i etanoloaminy wytwarza się w sposób opisany w poprzednich przykładach, polihydroksyuretan, którego wodny roztwór przerabia się dalej na folię. Folię tę zmydla się w ciągu około 12 godzin w 10%-owym roztworze etanoloaminy w metanolu, w temperaturze około 40°C, na folię polihydroksymetylenową.

Na podstawie analizy i widma w podczerwieni stwierdza się, że zmydlenie jest całkowite.

Przykład VI. Z poliwęglanu winylenu o lepkości 2,95 sporządza się w opisany sposób

wodny roztwór polihydroksyuretanu. Roztwór ten przedzie się do 2%-owego wagowo roztworu metanolanu sodowego w metanolu podgrzewanego do temperatury około 50°C i po przetrzymaniu przez około 6–8 godzin otrzymuje się nić polihydroksymetylenową, co stwierdza się na podstawie składu i widma w podczerwieni.

Przykład VII. 17,2 g poliwęglanu winylu (0,2 mola) intensywnie miesza się w temperaturze od około 10° do około 30°C z roztworem 7 g etanoloaminy (0,115 mola) w 200 ml metanolu. Po upływie około 2–3 godzin poznaje się koniec reakcji po zmienionym wyglądzie materiału: granulki poliwęglanu winylu spęczniały i zajmują znaczną objętość. Materiał wyodrębnia się przez odsączenie, przemywa metanolem lub acetonem aż do usunięcia aminy i rozpuszcza w zimnej wodzie. Wodny roztwór przerabia się podobnie jak w poprzednich przykładach albo na folię, którą za pomocą alkoholowych roztworów alkali przeprowadza się w folię polihydroksymetylenową, albo też przedzie do ogrzanego alkoholowego roztworu alkali i po przetrzymaniu przez około 8 godzin otrzymuje się włókna z polihydroksymetylenu.

Z oznaczenia zawartości azotu w półprodukcie wynika, że 49,2% grup węglanowych zawartych w poliwęglanie winylenu zostało przeprowadzone w ugrupowanie hydroksyuretanowe. Również widmo tego materiału w podczerwieni wykazuje obok siebie pasma grup: węglanowej, uretanowej i wodorotlenkowej.

Skład i widmo w podczerwieni materiałów po zmydleniu są zgodne ze składem i widmem polihydroksymetylenu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania filmów, folii i włókien na bazie polihydroksymetylenów, **znamienny tym**, że poliwęglany winylenu albo kopolimery zbudowane w przeważającym stopniu z węglanu winylenu poddaje się reakcji z aminami otrzymując hydroksyuretany, z roztworów których wytwarza się pożądane wyroby i następnie zmydla je.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się etanoloaminę.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że stosuje się kopolimer węglanu winylenu z octanem winylu.

