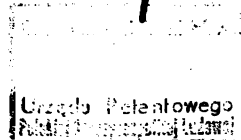


. Opublikowano dnia 15 lutego 1958 r.



C08g 20/20



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 37936

Kl. 39 ^{6⁵} 20/20

Instytut Włókien Sztucznych i Syntetycznych*)

Gorzów Wielkopolski, Polska

Sposób wytwarzania żywic poliamidowych

Patent trwa od dnia 14 listopada 1953 r.

Liniowe poliamidy otrzymywane z kwasu adypinowego i heksametylenodwuaminy odznaczają się wysoką wytrzymałością mechaniczną, włóknotwórczością i odpornością na rozpuszczalniki organiczne, są jednak stosunkowo sztywne i mało elastyczne, co powoduje trudności w produkcji przędzy i uniemożliwia wytwarzanie filmów, folii, sztucznych skór itd. Stosowane dotychczas w przemyśle metody modyfikacji właściwości fizycznych poliamidów nie spełniają wszystkich stawianych im wymagań. Stosowana plastyfikacja polimeru przez dodatek polarnych, wysokowrzęjących związków, jak aromatyczne oksykwasy lub sulfonamidy, znacznie obniża temperaturę topnienia poliamidu i zwiększa jego elastyczność, wiąże się jednak z poważnym obniżeniem odporności chemicznej i wytrzymałości na zerwanie. Kopolikondensacja różnych kwasów i dwuamin wymaga uruchamiania odrębnego cyklu produkcyjnego.

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania żywic poliamidowych o właściwościach, które mo-

gą być zmieniane w szerokich granicach. Istotą wynalazku jest zastosowanie do polikondensacji kwasu β -metyloadypinowego oraz N-metylowanej heksametylenodwuaminy o stopniu substytucji 1 — 50% obok kwasu adypinowego i heksametylenodwuaminy.

Sposobem według wynalazku wytwarzać można miękkie i elastyczne polimery włóknotwórcze posiadające zdolność do orientacji przez rozciąganie na zimno, o wytrzymałości na zerwanie przekraczającej wytrzymałość poliamidów plastyfikowanych i kopoliamidów.

Sposób według wynalazku umożliwia wytwarzanie elastycznych filmów, błon, sztucznych skór o odporności na rozpuszczalniki wyższej niż analogicznych wyrobów z poliamidów plastyfikowanych.

*) Właściciel patentu oświadczył, że twórcami wynalazku są inż. Andrzej Ziabicki i Hubert Mużyło.

Sposób według wynalazku pozwala na produkcję żywic rozpuszczalnych w alkoholach i ketonach, które mogą być stosowane do sporządzania roztworów impregacyjnych, klejów, lakierów itd. W przeciwieństwie do dotychczas stosowanych metod modyfikacji, sposób według wynalazku nie wymaga uruchamiania odrębnych syntez surowców pomocniczych, wprowadza jedynie drobne zmiany w otrzymywaniu monomerów.

Surowcami dla żywic poliamidowych, otrzymywanych sposobem według wynalazku są: kwas adypinowy i heksametylenodwuamina (otrzymywane ogólnie znanymi metodami z fenolu, furfurołu lub acetyleny), kwas β -metyloadypinowy i N-metylowana heksametylenodwuamina.

Kwas β -metyloadypinowy otrzymuje się z krezolu poprzez metylocykloheksanol metodą analogiczną do tytezy kwasu adypinowego z fenolu.

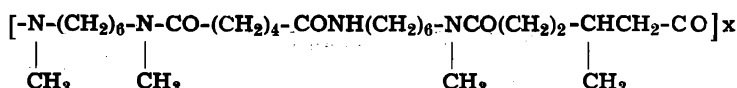
N-metylowaną heksametylenodwuaminę otrzymuje się przez katalityczne uwodornienie adi-

ponitrylu w obecności metyloaminy i amoniaku w stosunkach zależnych od wymaganego stopnia substytucji. Warunki uwodornienia utrzymuje się takie same, jak przy syntezie heksametylenodwuaminy.

Z równoważnych ilości kwasu i dwuaminy przygotowuje się sole monomeryczne, które krystalizuje się z alkoholu. Sole monomeryczne poddaje się polikondensacji w roztworze wodnym lub alkoholowym najlepiej o stężeniu 20–80%. Polikondensacja przebiega w kilku etapach: kondensacja wstępna (temperatura 150–270°C, ciśnienie 5–50 ata, czas 2–6 godzin), redukcja ciśnienia do 1 ata, odwadnianie (temperatura 150–300°C, ciśnienie 0,01–1,0 ata, czas 3–10 godzin).

Polikondensację przeprowadza się w autoklawie w atmosferze gazu obojętnego np. azotu, dwutlenku węgla. Jako stabilizator ciężaru cząsteczkowego poliamidu stosuje się kwas octowy.

Otrzymane poliamidy posiadają następującą budowę:



gdzie x wynosi 40–90, a liczba i rozłożenie grup metylowych zależy od stopnia substytucji użytego surowca.

Właściwości polimerów można dowolnie zmieniać regulując stopień metylacji surowców.

Przykład I. Do 240 g kwasu β -metyloadypinowego rozpuszczonego w 1100 cm³ alkoholu wkrapla się, silnie mieszając, roztwór 174 g heksametylenodwuaminy w 300 cm³ alkoholu.

Po oziębieniu do temperatury –10°C wytrąca się sól, którą krystalizuje się ponownie z alkoholu.

276 g tak otrzymanej soli rozpuszcza się w 450 g wody destylowanej i dodaje 3 g 10%-wego kwasu octowego. Roztwór ogrzewa się w autoklawie w atmosferze azotu do uzyskania ciśnienia 25 ata, po czym redukuje się ciśnienie do 1 ata podnosząc jednocześnie temperaturę do 280°C. Czas redukcji ciśnienia i podnoszenie temperatury wynosi 3 godziny. Po osiągnięciu ciśnienia 1 ata masę ogrzewa się w ciągu 7 godzin w temperaturze 280°C, po czym wytłacza się ze stopu taśmę o przekroju 10 mm x 3 mm, którą odbiera się na chłodzony wodą bęben, kraje na płatki, suszy i przedzie ze stopu włókna metodą ciągłą.

Przykład II. Do zawiesiny 146 g kwasu adypinowego w 100 cm³ wody wkrapla się

w temperaturze 35–40°C 117 g N-metylowanej heksametylenodwuaminy o stopniu substytucji 7%, rozpuszczonej uprzednio w 122 cm³ wody. Do otrzymanego roztworu dodaje się 4,1 g 10%-wego kwasu octowego, po czym mieszaninę ładuje się do autoklawu o pojemności 1000 cm³ i postępuje jak w przykładzie I. Otrzymuje się włóknotwórczy polimer o temperaturze topnienia 240°C.

Przykład III. Do roztworu 160 g kwasu β -metyloadypinowego w 750 cm³ alkoholu wkrapla się 119,2 g N-metylowanej heksametylenodwuaminy o stopniu substytucji 11,26%, rozpuszczonej w 200 cm³ alkoholu. Roztwór ładuje się do autoklawu o pojemności 1500 cm³, ogrzewa do osiągnięcia ciśnienia 20 ata, po czym redukuje się ciśnienie w ciągu 1 godziny do 1 ata, podwyższając temperaturę do 200°C. Po zredukowaniu ciśnienia stopioną masę ogrzewa się jeszcze w ciągu 4 godzin w temperaturze 250°C pod ciśnieniem 1 ata. Otrzymuje się plastyczną żywicę o temperaturze topnienia 140°C, rozpuszczalną na gorąco w niższych alkoholach.

Przykład IV. Do roztworu 160 g kwasu β -metyloadypinowego w 750 cm³ alkoholu wkrapla się roztwór 122 g N-metylowanej heksametylenodwuaminy, o stopniu substytucji 43%, w 200 cm³ alkoholu.

Otrzymany alkoholowy roztwór soli poddaje się kondensacji jak w przykładzie III. Otrzymuje się miękką, kleistą masę rozpuszczalną w alkoholach, ketonach, dającą roztwory o wysokiej lepkości, które mogą być stosowane jako kleje, roztwory impregnacyjne, składniki kompozycji lakierniczych itd.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania żywic poliamidowych typu żywic otrzymywanych przez kondensację kwasu adypinowego lub jego pochodnych z heksametylenodwuaminą lub jej pochodnymi, znamienny tym, że kondensacji poddaje się sól otrzymaną z kwasu adypinowego i N-metylowanej heksametylenodwuaminy o stopniu substytucji 1 — 50%, bądź z kwasu β -metyloadypinowego i heksametylenodwuami-

miny, bądź z kwasu β -metyloadypinowego i N-metylowanej heksametylenodwuaminy o stopniu substytucji 1 — 50%.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że monomeryczne sole kondensuje się w roztworze wodnym lub alkoholowym o stężeniu 20—80%.
3. Sposób według zastrz. 1, 2, znamienny tym, że kondensację w roztworze prowadzi się przez ogrzanie w zamkniętym autoklawie do uzyskania ciśnienia 5 — 50 ata, zredukowanie ciśnienia do 1 ata, a następnie ogrzewanie masy pod ciśnieniem 0,01 — 1,0 ata.
4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tym, że temperatura kondensacji wynosi 100 — 300°C.

Instytut Włókien
Sztucznych i Syntetycznych