

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

69 008

Patent dodatkowy
do patentu _____

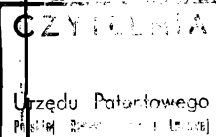
Kl. 39b⁵, 20/10

Zgłoszono: 19.10.1968 (P. 129 617)

Pierwszeństwo: 20.10.1967 Niemiecka
Republika
Federalna

MKP C08g 20/10

Opublikowano: 27.04.1974



Współtwórcy wynalazku: Heinrich Gilch, Hermann Schnell

Właściciel patentu: Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen
(Niemiecka Republika Federalna)

Sposób otrzymywania mieszanek służących do wytwarzania pianek poliamidowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania mieszanek służących do wytwarzania przez ogrzewanie pianek poliamidowych.

Spienialne mieszaniny składające się z kaprolaktamu, izocyjanianu lub związków wydzielających izocyjaniany można przeprowadzić przez ogrzewanie bezpośrednio w poliamidy piankowe. Mieszaniny trwałe w magazynowaniu można otrzymać przy stosowaniu słabo zasadowych niehydrolizujących katalizatorów, na przykład soli metali alkalicznych i ziem alkalicznych kwasów karboksylowych o wartości $pK > 3$, na przykład mrówczanu sodu. Wadą tych katalizatorów jest ich praktyczna nierozpuszczalność przy temperaturze topnienia kaprolaktamu, rozpuszczają się one w kaprolaktamie na ogół dopiero przy podwyższonej temperaturze. Przy ogrzaniu, przy mieszanii, mieszaniny składającej się z kaprolaktamu, izocyjanianu i mrówczanu sodu do temperatury reakcji zachodzi reakcja spieniania zanim całość mrówczanu sodu rozpuści się w kaprolaktamie, nawet w tym przypadku gdy ogrzewanie prowadzi się powoli a mrówczan sodu rozdrabnia się mechanicznie lub przez strącenie. Czas ogrzewania nie może być dowolnie długi, gdyż w tym przypadku należy się liczyć z dużymi stratami gazu. Mieszaniny spienialne zawierające stosunkowo duże ziarna katalizatora powodują zaburzenia w pracy całego szeregu pomp, zwłaszcza pomp tłokowych.

Znane jest również stosowanie blokowych poli-

2

merów organosiloksanoksyalkilenowych jako środków regulujących porowatość przy wytwarzaniu piankowych poliuretanów. Wiele podanych polimerów nie wykazuje trwałości na powietrzu, częściowo hydrolizują już przy temperaturze pokojowej pod działaniem wilgoci zawartej w powietrzu. Przy wytwarzaniu poliamidów piankowych z laktamów w wyniku jonowo aktywowanej polimeryzacji stosuje się temperatury powyżej 140°C . Przy całym szeregu układów katalizator-aktywator spieniania przeprowadza się nawet przy temperaturze około 200°C . Dla otrzymania anionu laktamu wywołującego polimeryzację masa reakcyjna musi być zasadowa. Należy oczekiwać, że polimery blokowe organosiloksanoksyalkilenowe nie są trwałe w warunkach jonowej polimeryzacji.

Stwierdzono, że można otrzymać mieszaniny służące do wytwarzania przez ogrzanie pianek poliamidowych, zawierające drobnoziarniste katalizatory sposobem, polegającym na tym, że laktam razem z alkalicznym katalizatorem nierozpuszczającym się w laktamie, przy temperaturze topnienia ogrzewa się przy mieszaniu do temperatury leżącej powyżej temperatury wrzenia laktamu do całkowitego rozpuszczenia katalizatora w laktamie, po czym stop, przy silnym mieszanii chłodzi się możliwie szybko do temperatury leżącej nieco powyżej temperatury topnienia laktamu, przy czym katalizator wytrąca się w postaci drobnoziarnistej. Wielkość ziaren katalizatora można jeszcze bar-

dziej zmniejszyć przez dodanie przed chłodzeniem bardzo drobnoziarnistej obojętnej substancji stałej jako zarodników kryształów, przykładowo drobnoziarnistego kwasu krzemowego (żel krzemionkowy) lub talku. Po ochłodzeniu dodaje się do stopu aktywatory, jak izocyjaniany, ewentualnie dodatkowe środki porotwórcze, po czym mieszaninę łuskuje się na cylindrach chłodzących. Korzystnie stosuje się jako laktam kaprolaktam a jako aktywatory i środki porotwórcze izocyjaniany lub addukty izocyjanianów lub związki wydzielające izocyjaniany. Jako katalizatory stosuje się słabo zasadowe związki, na przykład sole metali alkalicznych i ziem alkalicznych kwasów karboksylowych o wartości $pK > 3$ rozpuszczające się stosunkowo słabo przy temperaturze topnienia laktamu, rozpuszczające się natomiast całkowicie przy wyższej temperaturze bez polimeryzowania laktamu. Szczególnie przydatne są mrówczany metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych. Mieszaniny otrzymane sposobem według wynalazku można przeprowadzić przez ogrzewanie w poliamidy piankowe. Przy zastosowaniu odpornych na hydrolizę katalizatorów, na przykład mrówczanu sodu otrzymuje się mieszaniny spienialne trwałe w magazynowaniu. Nadają się one zwłaszcza do wytwarzania pianek poliamidowych sposobem ciągłym.

Przykład I. 20 kg kaprolaktamu, 150 g mrówczanu sodu i 20 g żelu krzemionkowego H, według Stahla, ogrzewano przy mieszaniu do temperatury 200°C w atmosferze azotu do całkowitego rozpuszczenia się mrówczanu sodu. Mieszaninę, przy szybkim mieszaniu ochłodzono do temperatury 80°C dodano 800 ml dwuizocyjanianu sześciometylenowy i 8 g polimeru blokowego polisiloksanoksyalkilenowego jako substancji regulującej porowa-

tość. 100 g stopu przechodzi przez sito o wielkości oczka 0,14 mm bez pozostałości. Stop złuskowano na cylindrze chłodzącym.

Przykład II. Postępowano na cylindrze chłodzącym, jedynie żelu krzemionkowego. 100 g stopu przefiltrowano przez sito o wielkości oczka 0,14 mm. Otrzymano na sicie pozostałość w ilości 0,18 g.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania mieszanek służących do wytwarzania pianek poliamidowych, **znamienny tym**, że laktam razem z katalizatorem ogrzewa się do rozpuszczenia katalizatora, po czym wytrąca się go ponownie przez szybkie ochłodzenie przy silnym mieszaniu do temperatury leżącej nieco powyżej temperatury topnienia laktamu i przy tej temperaturze dodaje się aktywator, środek porotwórczy oraz środek do regulowania porowatości, następnie mieszaninę łuskuje.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizator wprowadza się sole metali alkalicznych lub ziem alkalicznych kwasów karboksylowych o wartości $pH > 3$.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizator wprowadza się mrówczany metali alkalicznych i ziem alkalicznych.

4. Sposób według zastrz. 1-3, **znamienny tym**, że jako aktywatory i środki porotwórcze wprowadza się izocyjaniany i addukty izocyjanianów.

5. Sposób według zastrz. 1-3 **znamienny tym**, że wprowadza się obojętne substancje stałe o wysokim stopniu rozdrobnienia jako zarodniki krystalizacji do wytrącenia katalizatora w postaci drobnoziarnistej.