

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 92807

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 31.07.74 (P. 173172)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.06.75

Opis patentowy opublikowano: 30.12.1978

MKP C08g 20/02

Int. Cl.² C08G 69/28

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Tadeusz Skwarski, Zdzisław Chojński, Bogumił Łaszkiewicz,
Teresa Mikołajczyk, Włodzimierz Mikołajczyk, Alojzy Pryc,
Jan Ratajczyk, Ireneusz Wilczyński, Tadeusz Wódka

Uprawniony z patentu : Politechnika Łódzka, Łódź (Polska)

Sposób wytwarzania poliamidów i kopoliamidów aromatycznych

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania poliamidów i kopoliamidów aromatycznych stosowanych do formowania włókien, jedwabiu, żyłek, błon itp.

Dotychczas poliamidy i kopoliamidy aromatyczne otrzymuje się z chlorobezwodników aromatycznych kwasów dwukarboksylowych i dwuamin aromatycznych, najczęściej drogą polikondensacji międzyfazowej, polikondensacji emulsyjnej i niskotemperaturowej polikondensacji roztworowej.

Znany sposób oparty na polikondensacji międzyfazowej polega na tym, że roztwór wodny dwuaminy aromatycznej miesza się z roztworem chlorobezwodnika kwasowego w rozpuszczalniku organicznym, w obecności sody, wodorotlenku sodowego lub odpowiedniej aminy, które spełniają rolę akceptora chlorowodoru wydzielającego się w czasie reakcji. Ponadto w celu zmniejszenia napięcia powierzchniowego na granicy podziału faz ciekłych dodaje się do układu emulgatorów. W sposobie tym na granicy zetknięcia się obu faz ciekłych powstaje w wyniku reakcji Schotten-Baumana polimer, który w przypadku, gdy układ nie jest mieszany tworzy błonkę, zaś gdy układ jest intensywnie mieszany tworzy zawiesinę. Wadą tego sposobu jest konieczność stosowania dużych rozcieńczeń roztworów monomerów do 0,1 mola/l, ponadto otrzymany polimer posiada duży stopień zanieczyszczenia.

Sposób polikondensacji emulsyjnej polega na tym, że chlorobezwodnik kwasowy rozpuszcza się w rozpuszczalniku organicznym, na przykład tetrahydrofuranie lub cykloheksanonie, a dwuaminę w wodzie, przy czym w powstałym układzie wieloskładnikowym, szczególnie w obecności soli lub wodorotlenku sodowego, które są akceptorami chlorowodoru oraz w obecności chlorku sodowego spełniającego rolę wysalacza, tworzy się układ dwufazowy emulsyjny. W czasie reakcji dwuamina przechodzi z fazy wodnej do organicznej i reakcja syntezy poliamidów aromatycznych zachodzi nie na granicy faz, lecz w kropelkach emulsji organicznej.

Natomiast akceptor chlorowodoru znajduje się wyłącznie w fazie wodnej. W takich warunkach zostaje osiągnięte oddzielenie strefy syntezy polimeru od strefy zobojętnienia chlorowodoru, dzięki czemu zmniejsza się prawdopodobieństwo występowania niekorzystnych reakcji ubocznych, przede wszystkim reakcji hydrolizy chlorobezwodnika kwasowego. Sposób ten pozwala na użycie stężeń monomerów do 0,3 mola/l, jednak

w przypadku polikondensacji okresowej wymaga stosowania dużych ilości roztworów, przy czym trudno jest uzyskać dobrą powtarzalność wyników syntezy dla poszczególnych partii otrzymanego polimeru.

W niskotemperaturowej polikondensacji roztworowej syntezę poliamidów aromatycznych prowadzi się w takich rozpuszczalnikach, w których rozpuszczają się dobrze chlorobezwodnik kwasowy i dwuamina oraz powstający polimer aromatyczny. Jako rozpuszczalniki stosuje się dwumetyloacetamid, dwumetylosulfotienek, dwumetyloformamid z dodatkiem chlorku litu i inne. Wadą tego sposobu jest trudność utrzymania temperatury procesu na stałym poziomie ze względu na reakcję silnie egzotermiczną, ponadto kłopotliwe jest usuwanie z roztworu produktów zobojętnienia chlorowodoru.

W dotychczas znanych i stosowanych sposobach otrzymywania poliamidów i kopoliamidów aromatycznych reakcja syntezy przebiega okresowo.

Sposób otrzymywania poliamidów i kopoliamidów według wynalazku polega na tym, że do reaktora zapewniającego intensywne mieszanie doprowadza się w sposób ciągły strumienie chlorobezwodnika o wzorze ogólnym 1, w którym A oznacza rodnik 1,3-fenilenowy i 1,4-fenilenowy oraz dwuaminy o wzorze ogólnym 2, w którym B oznacza rodnik meta-fenilenowy, para-fenilenowy, 4,4'-dwufenyleno-metan, 4,4'-dwufenyleno-sulfon, 4,4'-dwufenyleno-tlenek, 4,4'-dwufenyleno-siarczek, 4,4'-dwucykloheksylo-metan, a także strumień akceptora, na przykład węgla sodowego. Udział natężenia przepływu objętościowego każdego ze strumieni zasilających reaktor, w stosunku do strumienia sumarycznego jest mniejszy niż 25%, zaś stężenie roztworów zawiera się w granicach od 0,25 mola/l do 1,32 mola/l. Utworzoną w reaktorze emulsję powstałą w wyniku wymieszania strumieni zasilających, zawierającą poliamid i kopoliamid aromatyczny odprowadza się następnie w sposób ciągły z reaktora, po czym produkt z emulsji wytrąca się wodą, filtruje, dokładnie przemycza, a następnie suszy.

Sposób według wynalazku pozwala na otrzymanie poliamidów i kopoliamidów aromatycznych z wydajnością 98% wydajności teoretycznej.

Sposób według wynalazku ilustrują bliżej podane przykłady.

Przykład I. Do reaktora o pojemności wewnętrznej 20 cm³, wyposażonego w szybko obrotowe mieszadło dozowano w sposób ciągły za pomocą pomp dozujących strumienie następujących roztworów, z natężeniem przepływu 80 ml/minutę. Strumień roztworu zawierającego 67,000 g/l chlorku izoftalilu w cykloheksanonie o stężeniu 0,33 mola/l oraz strumień zawierający 35,686 g/l meta-fenilenodwuaminy, a także 69,960 g/l, czyli 0,66 mola/l węgla sodowego w wodzie. Temperatura dozowanych roztworów wynosiła 20–25°C, przy czym w reaktorze utrzymywano temperaturę 16–24°C. Z reaktora odbierano w sposób ciągły masę poreakcyjną w postaci gęstej emulsji, z której następnie wytrącono strumieniem wody poli-m-fenyleno-izoftalamid. Wytrącony polimer odfiltrowano i przemyczano wodą do zaniku zapachu cykloheksanonu i braku reakcji na obecność jonów Cl⁻. Tak oczyszczony polimer wysuszono w temperaturze 60°C pod ciśnieniem 15 mm Hg.

W ciągu 1 godziny pracy reaktora uzyskano 370 g polimeru. Polimer ten posiadał lepkość zredukowaną – 1,00 mierzoną w roztworze 96% kwasu siarkowego o stężeniu 0,5 g polimeru w 100 ml kwasu. Polimer ten posiadał początkową temperaturę rozkładu 395°C. Z polimeru tego uformowano włókna o wytrzymałości 32 G/tex.

Przykład II. Do reaktora jak w przykładzie I dozowano w sposób ciągły z natężeniem przepływu 80 ml/minutę strumień zawierający 67 g/l, czyli 0,33 mola/l chlorku izoftalilu w cykloheksanonie, strumień roztworu z natężeniem 40 ml/minutę zawierający 74,372 g/l, czyli 0,66 mola/l meta-fenilenodwuaminy oraz strumień roztworu wodnego węgla sodowego z natężeniem przepływu 40 ml/minutę, zawierający 139,920 g/l, czyli 1,32 mola/l węgla sodowego. Strumienie wprowadzane do reaktora posiadały temperaturę otoczenia 20–25°C, zaś temperaturę wewnątrz reaktora utrzymywano w granicach 16–25°C. Następnie z reaktora odbierano w sposób ciągły masę poreakcyjną, z której wytrącono strumieniem wody poli-m-fenyleno-izoftalamid. Dalsze postępowanie z polimerem łącznie z oczyszczeniem lepkości było analogiczne jak w przykładzie I.

W ciągu 1 godziny pracy reaktora uzyskano 360 g polimeru o lepkości zredukowanej – 0,85. Początkowa temperatura rozkładu polimeru wynosiła 395°C. Z polimeru tego uformowano folię o wytrzymałości 1830 kG/cm².

Przykład III. Do reaktora jak w przykładzie I dozowano w sposób ciągły następujące strumienie roztworów: strumień roztworu o natężeniu przepływu 40 ml/minutę, zawierający 134,000 g/l, czyli 0,66 mola/l chlorku izoftalinu w cykloheksanonie, strumień roztworu o natężeniu przepływu 40 ml/minutę, zawierający 71,372 g/l, czyli 0,66 mola/l meta-fenilenodwuaminy oraz strumień roztworu o natężeniu 80 ml/minutę

zawierający 99,960 g/l, czyli 0,66 mola/l węglanu sodowego. Dalej postępowano analogicznie jak w przykładzie I. W wyniku syntezy otrzymano w ciągu 1 godziny 370 g poli-m-fenyleno-izoftalamidu o lepkości zredukowanej – 2,15 i początkowej temperaturze rozkładu 395°C. Z polimeru tego otrzymano włókna o wytrzymałości 40 G/tex.

Przykład IV. Do reaktora jak w przykładzie I dozowano w sposób ciągły strumień roztworu o natężeniu przepływu 40 ml/minutę zawierający 134,000 g/l, czyli 0,66 mola/l chlorku izoftalilu oraz strumień o natężeniu przepływu 120 ml/minutę powstały z wstępnego zmieszania przed reaktorem strumienia roztworu o natężeniu przepływu 80 ml/minutę zawierającego 69,960 g/l, czyli 0,66 mola/l węglanu sodowego ze strumieniem roztworu o natężeniu przepływu 40 ml/minutę zawierającego 57,098 g/l, czyli 0,528 mola/l meta-fenylenodwuaminy i 14,274 g/l, czyli 0,132 mola/l para-fenylenodwuaminy.

Dalej postępowano jak w przykładzie I.

W wyniku syntezy otrzymano w ciągu 1 godziny 350 g kopoli-m-fenyleno-p-fenyleno-izoftalamidu o lepkości zredukowanej – 2,28. Początkowa temperatura rozkładu kopolimeru wynosiła 390°C. Z kopolimeru tego uformowano folię o wytrzymałości 1200 kG/cm².

W tablicy podano związki wyjściowe monomerów oraz ich mieszanin stosowanych do syntezy poliamidów i kopoliamidów z zachowaniem warunków oraz kolejności reakcji jak w przykładzie I. Ponadto podano w tablicy lepkość zredukowaną otrzymanego związku, jego początkową temperaturę rozkładu oraz rodzaj polimeru aromatycznego.

Otrzymane poliamidy i kopoliamidy aromatyczne wymienione w tabeli były rozpuszczalne w dwumetyloacetamidzie i dwumetyloformamidzie z dodatkiem do 5% chlorku litu.

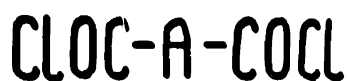
Roztwory poliamidów i kopoliamidów aromatycznych w dwumetyloacetamidzie lub dwumetyloformamidzie z dodatkiem soli litu nadawały się dobrze do formowania włókien, a otrzymane włókna i błony odznaczały się wysoką odpornością termiczną i wykazywały właściwości samogasnące.

T a b e l a

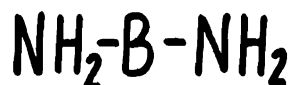
Przykład	Wyjściowe monomery w procentach molowych		Lepkość zredukowana	Początkowa temperatura rozkładu w °C	Rodzaj polimeru
	chlorek kwasowy	dwuamina			
V	100 chlorku tereftalilu	100 meta-fenylenodwuaminy	0,51	470	homopolimer
VI	100 chlorku tereftalilu	100 para-fenylenodwuaminy	0,46	500	homopolimer
VII	100 chlorku tereftalilu	80 meta-fenylenodwuaminy 20 para-fenylenodwuaminy	0,84	480	kopolimer
VIII	80 chlorku izoftalilu 20 chlorku tereftalilu	100 meta-fenylenodwuaminy	1,85	400	kopolimer
IX	80 chlorku izoftalilu 20 chlorku tereftalilu	100 para-fenylenodwuaminy	0,79	470	kopolimer
X	100 chlorku izoftalilu	80 meta-fenylenodwuaminy 20 4,4'-dwuamino-dwufenylo- -sulfonu	1,33	400	kopolimer
XI	100 chlorku izoftalilu	100 4,4'-dwuamino-dwufenylo- -sulfonu	0,56	410	homopolimer
XII	100 chlorku tereftalilu	100 4,4'-dwuamino-dwufenylo- -sulfonu	0,38	420	homopolimer
XIII	100 chlorku izoftalilu	100 4,4'-dwuamino-dwufenylo- -metanu	1,55	410	homopolimer
XIV	100 chlorku tereftalilu	100 4,4'-dwuamino-dwufenylo- -metanu	0,48	420	homopolimer
XV	100 części izoftalilu	80 meta-fenylenodwuaminy 20 4,4'-dwuamino-dwufenylo- -metanu	1,87	400	kopolimer
XVI	100 chlorku izoftalilu	100 4,4'-dwuamino-dwucykloheksylo- -metanu	0,27	460	homopolimer
XVII	100 chlorku izoftalilu	100 4,4'-dwuamino-dwufenylowego- -tlenku	1,93	400	homopolimer
XVIII	100 chlorku izoftalilu	100 4,4'-dwuamino-dwufenylowego- -siarczku	1,94	400	homopolimer

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania poliamidów i kopoliamidów aromatycznych z chlorobezwodników aromatycznych kwasów dwukarboksylowych i dwuamin aromatycznych, z n a m i e n n y t y m, że do reaktora zapewniającego intensywne mieszanie doprowadza się w sposób ciągły strumienie roztworów chlorobezwodnika o wzorze ogólnym 1, w którym A oznacza rodnik, 1,3-fenylenowy i 1,4-fenylenowy oraz dwuaminy o wzorze ogólnym 2, w którym B oznacza rodnik meta-fenylenowy, para-fenylenowy, 4,4'-dwufenyleno-metan, 4,4'-dwufenyleno-sulfon, 4,4'-dwufenyleno-tlenek, 4,4'-dwufenyleno-siarczek, 4,4'-dwucykloheksylo-metan, a także strumień akceptora, jak węglanu sodowego, przy czym udział natężenia przepływu objętościowego każdego ze strumieni zasilających reaktor, w stosunku do strumienia sumarycznego jest mniejszy niż 25%, zaś stężenie roztworów zawiera się w granicach od 0,25 mola/l do 1,32 mola/l.



wzór 1



wzór 2