



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 47302

Kl. ~~30-6-10~~ ^{65, 20/02}
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)

Wiadomo, że przedza poliamidowa wystawiona na działanie światła podlega znacznemu rozkładowi, który jest szczególnie wyraźny wtedy, gdy przedza ta zawiera dwutlenek tytanu jako czynnik matujący. Wrażliwość przedzy na działanie światła zwiększa się z zawartością dwutlenku tytanu i przy zawartości 0,5 — 3% w stosunku wagowym następuje szybki rozkład.

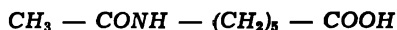
W celu zmniejszenia katalitycznego działania dwutlenku tytanu na rozkład poliamidów pod wpływem światła, propowiano dodawać do polimeru sole manganu. Przeważnie są stosowane nieorganiczne sole manganu, zwłaszcza fosforan, gdyż są one trwałe w temperaturze, w której polimer wytwarza się, stapia i wyciąga.

Następnym warunkiem jest użycie takich soli manganu, które nie barwią polimeru w sposób wyraźny.

Nie stosowano dotychczas żadnych związków organicznych manganu, gdyż są one bardzo wrażliwe na temperaturę, w której prowadzi się polimeryzację oraz są one wrażliwe na obecność kwasu octowego i innych kwasów stosowanych przeważnie jako stabilizatory ograniczające długość łańcucha polimeru. Proponowano stosować do tego celu szczawian manganu. Sól ta jest co prawda związkiem trwałym w temperaturze polimeryzacji, ale reaguje z kwasem octowym w obecności wody, tworząc octan manganu, który pod wpływem ciepła i 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 do poddawanego polimeryzacji

monomeru dodaje się acetylamidu kwasu Σ -aminokapronowego o wzorze



oraz sól manganową tego acetylamidu, otrzymaną przez reakcję wymiany nieorganicznej soli manganowej, najlepiej węglanu z acetylamidem kwasu aminokapronowego. Polimer otrzymany sposobem według wynalazku jest odporny na działanie światła przy zawartości dwutlenku tytanu w ilości 0,2% — 3%.

Acetylamid służy jako stabilizator łańcucha polimeru, wobec czego nie dodaje się w tym przypadku żadnego innego stabilizatora, jak np. kwasu octowego. Otrzymuje się go przez poddanie reakcji kwasu Σ -aminokapronowego z bezwodnikiem kwasu octowego. W tym celu w 1 litrowej zlewce poddaje się reakcji 131 g (1 mol) kwasu Σ -aminokapronowego z 204 g (2 mole) bezwodnika octowego w temperaturze pokojowej. Po zakończeniu reakcji, która jest egzotermiczna, rozcieńcza się roztwór 100 ml wody i nadmiar wprowadzonej wody i wytworzony kwas octowy oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem (12 mm Hg) w temperaturze 110°C. Pozostałość (ciało stałe w temperaturze pokojowej) rozpuszcza się w 150 ml wrzącej wody. Przy oziębieniu wykrystalizowuje acetylamid, który oddziela się i suszy w szuszarce próżniowej. Otrzymuje się 120 g suchego acetylamidu (bezbarwne kryształy o temperaturze topnienia 105 — 108°C).

Sól manganową wspomnianego acetylamidu otrzymuje się w sposób następujący. Acetylamid poddaje się reakcji we wrzącym wodnym roztworze, z węglanem manganowym, w ilości stechiometrycznej aż do całkowitego wydzielenia CO_2 . Otrzymany roztwór stosuje się do monomeru poddawanego polimeryzacji, w ilości 0,007 — 0,07, korzystnie 0,003 — 0,04% w stosunku wagowym do monomeru w przeliczeniu na sól manganową acetylamidu. Jednocześnie do stabilizowania łańcucha polimeru w czasie polimeryzacji stosuje się acetylamid w ilości 1 mol na 80 — 320 moli monomeru.

Można również przygotować roztwór acetylamidu kwasu aminokapronowego, zawierający acetylamid w ilości potrzebnej do stabilizacji łańcucha polimeru oraz nadmiar proporcjonalny do ilości odpowiedniej do otrzymania soli manganowej potrzebnej do stabilizacji polimeru na światło, dodać do niego węglan manganu w stechiometrycznej ilości odpowiadającej temu nadmiarowi i poddać reakcji na gorąco,

a otrzymany produkt reakcji w postaci roztworu użyć jako środek stabilizujący długość łańcuchów oraz jednocześnie jako stabilizator na działanie światła.

Acetylamid kwasu aminokapronowego i jego sól manganową dodaje się do monomeru lub jego roztworu razem z katalizatorem (o ile taki jest potrzebny) i środkiem matującym, przy czym polimeryzację prowadzi się w sposób znany metodą periodyczną lub ciągłą. Jeżeli na przykład monomerem jest kaprolaktam, proces prowadzi się przez ogrzewanie, przynajmniej w stadium początkowym, co najmniej 0,1% wagowo wody w stosunku do monomeru w temperaturze 180 — 350°C, korzystnie 240 — 300°C aż do otrzymania wymaganej lepkości (przeważnie w ciągu 6—36 godzin) przy ewentualnym zastosowaniu ciśnienia 1—20 atm., ale w końcowej fazie reakcji zawsze odpuszcza się ciśnienie, a nawet gdy to jest potrzebne stosuje się podciśnienie. Jeżeli monomerem jest adypinian heksametylenodwuaminy lub metaksylenodwuaminy, proces prowadzi się przez ogrzewanie na początku w obecności dostatecznej ilości wody do przeprowadzenia reakcji w masie ciekłej (najlepiej w ilości 30—60% wagowo w stosunku do monomeru) w naczyniu zamkniętym w temperaturze co najmniej 180°C, korzystnie 180 — 240°, przy ciśnieniu 2 — 20 atm., aż osiągnie się zasadniczą równowagę przez wytworzenie się polimeru o stosunkowo niskim ciężarze cząsteczkowym i następnie odpuszczając ciśnienie wytworzone w zamkniętym naczyniu i kontynuując ogrzewanie w temperaturze 240—350°C, korzystnie 260—290°C, ewentualnie pod strumieniem gazu obojętnego albo przy zredukowanym ciśnieniu, aż do uzyskania wymaganej lepkości, w ciągu 1—10 godzin. Jeżeli monomerem jest kwas 11-aminoundecyloyowy, proces prowadzi się przez ogrzewanie mieszaniny monomeru z wodą przy użyciu ilości wody 10—300%, korzystnie 20 — 60% wagowo w stosunku do monomeru w naczyniu zamkniętym w temperaturze 150—230°C, pod ciśnieniem 3—15 atm., aż do otrzymania polimeru o stosunkowo niskim ciężarze cząsteczkowym, odpuszczenie ciśnienia i kontynuowanie ogrzewania w temperaturze 190 — 320°C, korzystnie 230 — 280°C, ewentualnie pod strumieniem gazu obojętnego lub przy zredukowanym ciśnieniu, aż do osiągnięcia pożądanego lepkości, przeważnie w ciągu 2 — 15 godzin. Polimer można również wytworzyć z roztworu albo zawiesiny monomeru w wodzie przez zatamizowanie tego roztworu, szybkie odparowanie z niego wody

przez styczność z powierzchnią ogrzaną do temperatury co najmniej 180°C, spowodowanie wytworzenia się polimeru o stosunkowo niskim ciężarze cząsteczkowym i następnie zakończenie kondensacji jak to opisano powyżej.

W każdym z tych przypadków otrzymuje się białe polimery, które dają włókna odporne na działanie światła nawet w obecności dużej zawartości TiO_2 w granicach 2—3%.

Podane przykłady wyjaśniają bliżej wynalazek, jednak nie ograniczają go.

Przykład I. Do 20-litrowego autoklawu wprowadza się 12 kg ϵ -kaprolaktamu zawierającego 54 g dwutlenku tytanu typu Anatase, 500 ml wody, 54,78 g acetylamidu kwasu aminokapronowego i 150 ml wrzącego wodnego roztworu zawierającego 4,36 g soli manganowej acetylamidu kwasu aminokapronowego, otrzymanej przez reakcję aż do całkowitego wydzielienia CO_2 , wodnego roztworu 3,78 g acetylamidu kwasu aminokapronowego z 1,25 g świeżo otrzymanym węglanem manganu.

Zawartość autoklawu doprowadza się w ciągu dwóch godzin do temperatury 260°C przy stopniowym odpuszczaniu pary wodnej i utrzymaniu tej temperatury przy ciśnieniu atmosferycznym przez 14 godzin z zastosowaniem mieszania. W tym stadium doprowadza się autoklaw stopniowo w ciągu dwóch godzin, przy zastosowaniu pompy próżniowej, do ciśnienia końcowego 240 mm Hg. Otrzymany polimer wyłacza się w końcu za pomocą ciśnienia gazu obojętnego, studzi i tnie na regularne granulki.

Otrzymany polimer jest biały i ma względną lepkość 2,70 w kwasie siarkowym (o stężeniu 1%). Po wymyciu i osuszeniu przedzie się polimer na przędzarce zaopatrzonej w ruszt roztaapiający, na miano 15 den nici pojedynczej i 30 den nici 6-ciokrotnej.

Odporność na działanie światła określa się przez obliczenie spadku wytrzymałości na rozerwanie taśmy przemylej i ustabilizowanej wykonanej z włókien, po wystawieniu jej na działanie światła w aparacie Fade-Ometer firmy Atlas Electric Devices Co., Chicago, w warunkach ustalonych przez ASTM — Standards on Textile Materials — D 506 — 50 T, wydanie 1951, str. 174 i następne.

Podwyższenie odporności na działanie światła przędzy otrzymanej z takiego polimeru można łatwo udowodnić w następujący sposób.

Po 100-godzinnym naświetlaniu w aparacie Fade-Ometer znaleziono przeciętny spadek wytrzymałości na rozerwanie wynoszący 2% dla

miana 15/1 i 3,5% dla miana 30/6, podczas gdy przędza z polimeru otrzymanego w opisanych warunkach, ale bez dodatku soli manganowej acetylamidu kwasu aminokapronowego, wykazuje po 100-godzinnym naświetlaniu przeciętny spadek wytrzymałości na rozerwanie, wynoszący 43% dla miana 15/1 oraz 57% dla miana 30/6.

Przykład II. Postępuje się podobnie jak w przykładzie I, z tą różnicą, że stosuje się 240 g (2% w stosunku do wagi monomeru) dwutlenku tytanu typu Anatase jako środka matującego.

Otrzymany 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-godzinnym naświetlaniu w aparacie Fade-Ometer w warunkach opisanych w przykładzie I wynosi 6% dla miana 15/1 i 10% dla miana 40/10, w stosunku do przeciętnego spadku wytrzymałości wynoszącego 41% dla miana 15/1 i 70% dla miana 40/10 stwierdzonego dla przędzy otrzymanej z polimeru otrzymanego w tych samych warunkach ale bez dodatku soli manganowej acetylamidu kwasu ϵ -aminokapronowego.

Przykład III. Postępuje się podobnie jak w przykładzie I, z tą różnicą, że stosuje się 54 g dwutlenku tytanu typu Anatase LF jako środka matującego. Ten typ TiO_2 jest wytwarzany przez British Titan Products i jest specjalnie traktowany w celu polepszenia jego odporności na działanie światła.

Otrzymany polimer jest biały i posiada względną lepkość 2,77 w roztworze kwasu siarkowego. Przeciętny spadek wytrzymałości na rozerwanie przędzy otrzymanej z tego polimeru po 100-godzinnym naświetlaniu w aparacie Fade-Ometer w warunkach opisanych w przykładzie I wyniósł 3% dla miana 15/1 i 7% dla miana 30/6 w stosunku do przeciętnego spadku wytrzymałości wynoszącego 29% dla miana 15/1 i 42% dla miana 30/6 stwierdzonego dla przędzy z polimeru otrzymanego w tych samych warunkach ale bez dodatku soli manganowej acetylamidu kwasu aminokapronowego.

Przykład IV. Postępuje się podobnie jak w przykładzie I, z tą różnicą, że stosuje się 54 g dwutlenku tytanu typu Unitane 0-310 jako środka matującego. Ten typ dwutlenku tytanu jest produkowany przez firmę American Cyanamid Corporation i jest specjalnie traktowany dla polepszenia jego odporności na światło.

Otrzymany polimer jest biały i posiada względną lepkość 2,73 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 1% 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 stwierdzonego dla przędzy z polimeru otrzymanego w tych samych warunkach ale bez dodatku soli manganowej acetylamidu kwasu aminokapronowego.

Przykład V. Do 20-litrowego autoklawu wprowadzono 7 kg adypinianu heksametylenodwuaminy zawierającego 0,45% wagowo dwutlenku tytanu typu Anatase i 130 ml wrzącego wodnego roztworu, otrzymanego przez reakcję aż do całkowitego wydzielania CO_2 , 76,5 g acetylamidu kwasu aminokapronowego z 0,73 g świeżo otrzymanego węglanu manganu. Polimeryzację prowadzi się w następujący sposób: 50% wprowadzonej wody usuwa się przez destylację w temperaturze 110°C, następnie podnosi się temperaturę w ciągu 1 godziny do 180°C i ciśnienie do 5 atm. Następnie podnosi się temperaturę dalej do 250°C przy utrzymaniu tego samego ciśnienia.

Z kolei obniża się stopniowo ciśnienie w ciągu 1 godziny do ciśnienia atmosferycznego, doprowadzając masę do temperatury 275°C i utrzymując w tej temperaturze w ciągu dwóch godzin przy zastosowaniu mieszania. W tym stadium ciśnienie w autoklawie doprowadza się przy użyciu pompy próżniowej stopniowo w ciągu jednej godziny do ostatecznego ciśnienia kilku milimetrów Hg i utrzymuje się w tych warunkach przez następne pół godziny. Ostatecznie wprowadza się gaz obojętny i pod jego ciśnieniem wytłacza się otrzymany polimer, po czym studzi się go i tnie na regularne granulki. Otrzymany polimer jest biały i posiada istotną lepkość 1,12 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 2% dla miana 15/1 i 4% dla miana 30/6, w stosunku do przeciętnego spadku wytrzymałości wynoszącego 32% dla miana 15/1 i 48% dla miana 30/6 znalezionej dla przędzy z polimeru otrzymanego w tych samych warunkach ale bez dodatku soli manganowej acetylamidu kwasu aminokapronowego.

Przykład VI. Postępuje się podobnie jak w przykładzie V, z tą różnicą, że stosuje się 7 kg adypinianu metaksylenodwuaminy. Polimeryzację prowadzi się jak to opisano w przykładzie V dla adypinianu heksametylenodwuaminy. Otrzymany polimer jest biały i posiada istotną lepkość 0,92 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 6% dla miana 15/1 i 9% dla miana 30/6 w stosunku do przeciętnego spadku wytrzymałości 52% dla miana 15/1 oraz 58% dla miana 30/6 znalezionej dla przędzy z polimeru otrzymanego w tych samych warunkach ale bez dodatku soli manganowej acetylamidu kwasu aminokapronowego.

Przykład VII. Postępuje się podobnie jak w przykładzie V, z tą różnicą, że stosuje się 12 kg kwasu 11-aminoundecyloвого, zawierającego 54 g dwutlenku tytanu typu Anatase. Użyto 3,8 kg wody destylowanej i 150 ml wrzącego wodnego roztworu otrzymanego przez reakcję 98,7 g acetylamidu kwasu aminokapronowego z 1,25 g świeżo otrzymanym węglanem manganu.

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

W tym stadium stosuje się umiarkowany strumień gazu obojętnego, wprowadzając go w ciągu pół godziny, po czym wytłacza gotowy polimer, studzi go i tnie na regularne granulki.

Otrzymany polimer jest biały i posiada istotną lepkość 0,97 w roztworze metakrezolu.

Przeciętny spadek wytrzymałości na rozerwanie przędzy otrzymanej z tego polimeru po naświetlaniu w aparacie Fade-Ometer, w warunkach opisanych w przykładzie I, wyniósł 3% dla miana 15/1 i 6% dla miana 30/6 w porównaniu do przeciętnego spadku wytrzymałości wynoszącego 38% dla miana 15/1 i 42% dla miana 30/6 znalezionej dla przędzy z polimeru otrzymanego przy tych samych warunkach ale bez dodatku soli manganowej acetylamidu kwasu aminokapronowego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania poliamidów odpornych na działanie światła z zastosowaniem dodatku stabilizatora do monomeru lub monomerów przed ich polimeryzacją, znamienny tym, że jako stabilizator stosuje się acetylamid kwasu ϵ -aminokapronowego i sól manganową tego acetylamidu.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się sól manganową acetylamidu otrzymaną przez reakcję pomiędzy nieorganiczną solą manganu i tym acetylamidem.
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się acetylamid w ilości 1 mol na 80—320 moli monomeru.
4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się sól manganową acetylamidu kwasu aminokapronowego w ilości 0,007—0,07%, korzystnie 0,03—0,04% w stosunku do wagi monomeru.
5. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się roztwór otrzymany przez zmieszanie roztworu acetylamidu kwasu aminokapronowego w ilości odpowiedniej do stabilizacji długości łańcucha polimeru oraz nadmiaru proporcjonalnego do ilości potrzebnej do otrzymania ilości soli manganowej potrzebnej do stabilizacji polimeru na działanie światła z węglanem manganu w ilości stechiometrycznej odpowiadającej powyższemu nadmiarowi i poddanie reakcji obu składników w temperaturze wrzenia.
6. 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