

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

108354

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 04.05.78 (P. 206599)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 12.03.79

Opis patentowy opublikowano: 29.11.1980

Int. Cl.².

CO8G 69/14

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Mirosław Włodarczyk, Bogdan Ostaszewski, Halina Lasota-Janus

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Łódzka
Łódź (Polska)

Sposób otrzymywania kopoliamidów

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania kopoliamidów o bardzo dużej przyczepności do podłoża.

Znane są sposoby otrzymywania kopoliamidów z mieszaniny laktamów, zawierającej głównie kaprolaktam i laurylaktam oraz soli kwasów dwukarboksylowych i wolnych dwuamin polegające na ogrzewaniu substratów z dodatkiem kwasów organicznych i wody w temperaturze 290 – 310° C pod zwiększonym ciśnieniem, rzędu od kilkunastu do kilkudziesięciu atmosfer, a następnie na stopniowym obniżeniu ciśnienia reakcji aż do ciśnienia atmosferycznego lub obniżonego. Czas reakcji wynosi od kilku do kilkudziesięciu godzin.

Znane sposoby opisane są w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3883487, opisie patentowym ZSRR nr 516708 oraz opisie polskim nr 52619.

Niedogodnością znanych sposobów jest konieczność stosowania drastycznych warunków reakcji, a zwłaszcza wysokiego ciśnienia i wysokiej temperatury reakcji w celu uzyskania dużego stopnia przereagowania laktamów.

Sposób otrzymywania kopoliamidów według wynalazku polega na tym, że do mieszaniny zawierającej kaprolaktam i laurylaktam oraz sól o wzorze ogólnym 1, w którym R_1 i R_2 oznaczają łańcuchy alifatyczne, proste lub rozgałęzione, zawierające 3 – 20 atomów węgla, lub mieszaninę dwuaminy o wzorze ogólnym 2, w którym R_1 ma wyżej podane znaczenie, z kwasem dwukarboksylowym o wzorze ogólnym 3, w którym R_2 ma wyżej podane znaczenie, wprowadza się 0,1 – 3,0% wagowych kwasu fosforowego, 0,1 – 3,0% wagowych jedno- lub dwufunkcyjnego kwasu organicznego, na przykład adypinowego i ewentualnie wody do 5% wagowych, po czym mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w atmosferze gazu obojętnego w temperaturze 210 – 270° C pod ciśnieniem atmosferycznym w czasie 1 – 30 godzin, stosując ewentualnie okresowo obniżone ciśnienie w celu usunięcia wody ze środowiska reakcji.

W sposobie według wynalazku stosuje się 20 – 80 części wagowych mieszaniny laktamów na 80 – 20 części wagowych soli o wzorze ogólnym 1 lub mieszaniny dwuaminy o wzorze ogólnym 2 z kwasem dwukarboksylowym o wzorze ogólnym 3, w którym R_1 i R_2 mają wyżej podane znaczenie.

Sposób według wynalazku zapewnia otrzymanie kopoliamidów o bardzo małej zawartości nieprzereagowanych laktamów i bardzo dużej adhezji, dzięki czemu mogą one być stosowane jako kleje stopowe. Ponadto

sposób według wynalazku zezwala na regulowanie masy cząsteczkowej i lepkości otrzymanego produktu poprzez zmianę ilości wprowadzonych kwasów organicznych jedno- lub dwufunkcyjnych, a także umożliwia regulowanie własności otrzymanego kopoliamidu, a zwłaszcza jego temperatury topnienia poprzez zmianę składu wyjściowej mieszaniny reakcyjnej.

Sposób według wynalazku ilustrują bliżej podane niżej przykłady. Udziały składników podano w przykładach w częściach wagowych.

Przykład I. Do reaktora wprowadzono po 20 części kaprolaktamu i laurylolaktamu oraz 10 części adypinianu sześciometylenodwuamoniowego, występującego pod nazwą soli AH, 0,2 części kwasu adypinowego i 0,5 części kwasu fosforowego.

Mieszaninę ogrzewano do temperatury 260° C w atmosferze azotu w ciągu 2 godzin, a następnie ogrzewano przez dalsze 6 godzin w tej samej temperaturze pod ciśnieniem atmosferycznym, oddestylowując wydzielającą się w reakcji wodę. Po zakończeniu reakcji otrzymano przezroczysty kopoliamid, zawierający 2,4% wagowych nieprzereagowanych laktamów, o bardzo silnej adhezji do szkła, o temperaturze topnienia 119 – 124° C i lepkości względnej roztworu w stężonym H₂ SO₄ w 25° C/0,5 g w 100 ml roztworu, równej 1,7.

Przykład II. Do reaktora wprowadzono po 20 części kaprolaktamu i laurylolaktamu oraz 10 części soli AH, 0,1 części kwasu adypinowego i 0,5 części kwasu fosforowego. Mieszaninę podgrzewano do temperatury 260° C w atmosferze azotu w ciągu 2 godzin, a następnie ogrzewano w tej temperaturze pod ciśnieniem atmosferycznym w ciągu 3,5 godziny. Na okres 10 minut obniżono ciśnienie, a następnie przez 2 godziny ogrzewano mieszaninę reakcyjną znowu pod ciśnieniem atmosferycznym, po czym ponownie zmniejszono ciśnienie w reaktorze na 5 minut, a następnie reakcję prowadzono pod normalnym ciśnieniem w ciągu pół godziny. Jeszcze raz obniżono ciśnienie na 5 minut, po czym po półgodzinnym ogrzewaniu pod normalnym ciśnieniem zakończono reakcję. W trakcie ogrzewania mieszaniny oddestylowano wydzielającą się w czasie reakcji wodę. Po zakończeniu reakcji otrzymano przezroczysty kopoliamid zawierający 1,6% wagowych nieprzereagowanych laktamów o bardzo silnej adhezji do szkła, o temperaturze topnienia 120 – 129° C i lepkości względnej równej 1,54 oznaczonej analogicznie jak w przykładzie I.

Przykład III. Do reaktora wprowadzono po 20 części kaprolaktamu i laurylolaktamu oraz 5,77 części kwasu adypinowego, 4,43 części sześciometylenodwuaminy i 0,5 części kwasu fosforowego, a następnie prowadzono reakcję w sposób opisany w przykładzie I.

Po zakończeniu reakcji otrzymano przezroczysty kopoliamid, zawierający 2,6% wagowych nieprzereagowanych laktamów, o bardzo silnej adhezji do szkła, o temperaturze topnienia 117–123° C i lepkości względnej równej 1,6, oznaczonej analogicznie jak w przykładzie I.

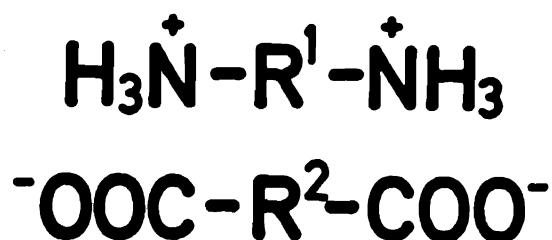
Dalsze przykłady otrzymywania kopoliamidów sposobem według wynalazku zostaną przedstawione w tabelicy, zawierającej składy ilościowe mieszaniny reakcyjnej w częściach wagowych oraz własności zsyntetyzowanych kopoliamidów, przy czym sposób syntezy w przykładach IV–VII był analogiczny jak w przykładzie I, natomiast w przykładach VIII–XI jak w przykładzie II. Nadto w przykładzie XI wprowadzono do środowiska reakcji dodatkowo 3 części wagowe wody.

Nr przy- kładu	kapro- laktam	lauryno- laktam	sól AH	kwas ady- pinowy	kwas fos- forowy	tempera- tura topnie- nia °C	lepkość względna dl/g	Zawartość laktamów % wg.
IV	20	20	10	0,2	0,25	117–124	1,8	11,3
V	20	20	10	0,5	0,5	111–115	1,45	4,9
VI	20	20	10	0,5	0,2	123–125	1,5	10,4
VII	20	20	10	—	—	128–130	1,6	35,4
VIII	20	20	10	0,1	0,5	120–129	1,54	1,62
IX	16,5	15	18,5	0,1	0,5	140–149	1,53	0,14
X	16,5	15	18,5	1,0	0,5	126–132	1,25	0,9
XI	16,5	15	18,5	1,0	—	154–156	1,28	17,1

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania kopoliamidów z mieszaniny zawierającej kaprolaktam i laurylolaktam oraz sól o wzorze ogólnym 1, w którym R₁ i R₂ oznaczają łańcuchy alifatyczne, proste lub rozgałęzione, zawierające 3 – 20 atomów węgla, lub mieszaninę dwuaminy o wzorze ogólnym 2, w którym R₁ ma podane wyżej znaczenie

z kwasem dwukarboksylowym, o wzorze ogólnym 3 w którym R_2 ma podane wyżej znaczenie, drogą ogrzewania mieszaniny w obecności kwasu organicznego i ewentualnie wody w atmosferze gazu obojętnego z n a m i e n n y t y m, że proces ogrzewania prowadzi się w temperaturze 210 – 270° C pod ciśnieniem atmosferycznym, stosując ewentualnie okresowo obniżone ciśnienie, w obecności 0,1 – 3,0% wagowych kwasu fosforowego jako katalizatora.



wzór 1



wzór 2



wzór 3