

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

54565

Patent dodatkowy
do patentu: _____

Zgłoszono: 11. XI. 1965 (P 111 571)

Pierwszeństwo: 23. I. 1965 Niemiecka
Republika Federalna

Opublikowano: 20. I. 1968

Kl. 39 ^{65, 20/20}

MKP C 08 g /

UKD ^{20/20}

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego

Właściciel patentu: Chemische Werke Witten GmbH, Witten (Niemiecka
Republika Federalna)

Sposób wytwarzania mieszanych poliamidów kwasu szczawiowego i kwasu izo-i/lub tereftalowego w postaci drobnoziarnistej

1

Wiadomo, że poliamidy kwasu szczawiowego powstają tylko wtedy w użytecznych wielkościach cząsteczek, jeżeli do ich wytwarzania stosuje się jako materiały wyjściowe ester alkilowy kwasu szczawiowego lub chlorek oksalilu.

W opisie patentu amerykańskiego nr 2.558.031 opisano sposób kondensowania szczawianu dwubutylu z dekametylenodwuaminą w rozpuszczalniku, takim jak alkohol lub toluen, w temperaturach powyżej 100°C. Wytrącał się przy tym z roztworu oligomeryczny wstępny kondensat, o lepkości względnej około 1,28, który oddzielało od roztworu, a następnie kondensowano w stanie stopionym w temperaturze 270°C do technicznie użytecznej wielkości cząsteczek.

Według sposobu opisanego w brytyjskim opisie patentowym nr 888.150 ester dwualkilowy kwasu szczawiowego kondensuje się z alifatycznymi dwuaminami o C₇ do C₁₀ przy czym proces prowadzi się również w obojętnym rozpuszczalniku w temperaturach powyżej 100°C i otrzymuje kondensat wstępny, który w dalszym ciągu albo poddaje się kondensacji w stanie stopionym w temperaturze około 260°C, albo w stanie stałym w temperaturach do 5°C poniżej temperatury topnienia poliamidów kwasu szczawiowego, a następnie oddestylowuje się rozpuszczalnik oraz uwolniony podczas reakcji alkohol.

Bardzo podobny sposób postępowania opisano

2

w „J and EC Product Research and Development” Vol. 2, Nr 2, str. 119–21 (czerwiec 1963).

W znanych tych sposobach jako substancje wyjściowe można było stosować tylko estry kwasu szczawiowego, ponieważ estry dwualkilowe innych kwasów dwukarboksylowych nie kondensują z dwuaminami w niskich temperaturach. Próbowano pracować w temperaturach wyższych, ale wtedy uwolnione alkohole działają alkilująco na aminy, zmieniając przez to własności poliamidów i powodując rozerwanie łańcucha, co działa niekorzystnie na żadaną reakcję.

Mieszane poliamidy kwasu szczawiowego z kwasem tereftalowym i/lub izoftalowym wytwarzano już sposobem kondensacji na powierzchniach granicznych. Jako substancje wyjściowe trzeba stosować chlorek oksalilu i chlorek tereftaloilu lub izoftaloilu. Poza tym w procesie kondensacji na powierzchniach granicznych można stosować tylko w wysokim stopniu rozcieńczone roztwory składników, co powoduje, że sposób ten nie był dotychczas praktycznie stosowany.

Mieszane poliamidy kwasu szczawiowego z kwasem tere- i/lub izoftalowym są termicznie trwałe i w przeciwieństwie do czystych poliamidów kwasu szczawiowego mają pewien zakres temperatur topnienia i wysoką lepkość w stanie stopionym. Poliamidy z wysoką lepkością w stanie stopionym, mające pewien zakres tempera-

tur topnienia nadają się dobrze do przeróbki na wtryskarkach.

Obecnie stwierdzono, że mieszane amidy kwasów szczawiowego oraz izo- i tereftalowego w łatwej do przeróbki drobnoziarnistej postaci wytwarzać można według wynalazku w ten sposób, że jako substancję wyjściową stosuje się mieszaninę dwuustrów kwasu szczawiowego z pierwszo lub drugorzędowymi alifatycznymi alkoholami, zawierającymi do 13 atomów C oraz dwuustrów kwasu izo- i tereftalowego z fenolem, ewentualnie podstawionym przez grupy alkilowe i tę mieszaninę poddaje się polikondensacji z równoważnikowymi ilościami bis-pierwszorzędowej alifatycznej, cykloalifatycznej lub aralifatycznej dwuaminy w aromatycznym węglowodorze jako rozpuszczalniku, mieszając w temperaturach od 20°–150°C. Otrzymuje się przy tym zawiesinę wstępnego kondensatu, który w dalszym ciągu poddaje się kondensacji przez ogrzewanie w wyższej temperaturze, leżącej poniżej zakresu temperatury topnienia poliamidu, a mianowicie w granicach od 170 do 350°C. W przypadku stosowania rozpuszczalnika o temperaturze wrzenia niższej od temperatury w której prowadzi się dalszą kondensację, proces prowadzi się ewentualnie pod ciśnieniem, albo wymienia stosowany rozpuszczalnik na obojętny w stosunku do poliamidu czynnik o wyższej temperaturze wrzenia, tak że dalszą kondensację można prowadzić pod ciśnieniem atmosferycznym.

Dopuszczalną górną granicę temperatury końcowej kondensacji stanowi dla każdego poliamidu jego temperatura topnienia, ponieważ w przypadku jej przekroczenia cząstki poliamidu zlepiają się, co uniemożliwia otrzymanie produktu w postaci drobnoziarnistej. Każdorazową optymalną temperaturę kondensacji oznacza się łatwo na drodze doświadczalnej. Stopień polimeryzacji można różnicować przez zmianę temperatury i czasu ogrzewania. Parametry te dobiera się korzystnie tak, żeby otrzymać ciężar cząsteczkowy odpowiadający względnej lepkości roztworu 1,8 w celu otrzymania poliamidów o dobrych właściwościach użytkowych.

Po zakończonej kondensacji drobnoziarnisty poliamid wydziela się z zawiesiny i przemycia łatwo lotnym rozpuszczalnikiem, na przykład metanolem. Następnie w celu usunięcia pozostałych śladów zaadsorbowanych lotnych substancji, poliamid poddaje się obróbce w podwyższonej temperaturze, ewentualnie z zastosowaniem próżni, w odpowiedniej aparaturze, na przykład w suszarce mimośrodowej.

W sposobie według wynalazku stosuje się zwłaszcza niższe dwuistry alkilowe kwasu szczawiowego z alkoholami o C_2 – C_5 oraz dwuistry fenylowe kwasu izo- i/lub tereftalowego. Można również stosować dwuister metylowy lub wyższe dwuistry alkilowe kwasu szczawiowego z alkoholami zawierającymi do 13 atomów węgla. Zamiast dwuustrów fenylowych kwasów ftalowych mogą być również stosowane estry fenoli podsta-

wionych alkilami, na przykład izomerycznych krezoli, ksylenoli, trzeciorzędowych butylofenoli itd.

Jako składniki dwuaminowe do wytwarzania poliamidów stosowane są: bis-pierwszorzędowe alifatyczne, cykloalifatyczne lub aralifatyczne dwuaminy, na przykład czterometylenodwuamina, sześciometylenodwuamina, dekametylenodwuamina, sześciowodoroparaksylilenodwuamina, ksylilenodwuamina itp.

Estry dwualkilowe kwasu szczawiowego dają się mieszać w szerokim zakresie z dwuustrami fenylowymi kwasów tere- i izoftalowego, na przykład w stosunku 90:10 do 10:90 procentów molowych. Przy stosowaniu mieszaniny izoftalanu dwufenylowego i tereftalanu dwufenylowego dobiera się zasadniczo stosunek od 50 do 90%-molowych izoftalanu dwufenylowego i 50 do 10% tereftalanu dwufenylowego.

Jako rozpuszczalnik do wstępnej kondensacji mieszaniny estrów z dwuaminą szczególnie odpowiedni jest benzen; można również stosować inne aromatyczne węglowodory, jak toluen, ksyleny, tetralinę, dwufenyl itp. Dalsza kondensacja zawiesiny wstępnego kondensatu może odbywać się w podwyższonej temperaturze w tym samym rozpuszczalniku pod ciśnieniem atmosferycznym, jeżeli jego temperatura wrzenia jest równa lub wyższa niż temperatura kondensacji końcowej.

Stosowanie niższej wrzącej rozpuszczalnika wymaga oczywiście użycia aparatury ciśnieniowej, jeżeli temperatura końcowej kondensacji leży powyżej jego temperatury wrzenia. Dlatego też korzystna jest zamiana pierwotnie stosowanego rozpuszczalnika na inny, wyżej wrzący, przy czym dobiera się rozpuszczalnik, którego zakres temperatur wrzenia pokrywa się z żadaną temperaturą końcowej kondensacji. Wymianę rozpuszczalnika przeprowadza się korzystnie w ten sposób, że zawiesinę wstępnego kondensatu ogrzewa się stopniowo do wyższej temperatury i w miarę oddestylowywania pierwotnie użytego rozpuszczalnika dodaje się nowy wyżej wrzący.

Otrzymane poliamidy dzięki ich drobnoziarnistej strukturze łatwo rozpuszczają się w zwykłych rozpuszczalnikach poliamidów i mogą być poddawane dalszej obróbce, albo można je bezpośrednio wprowadzać do przeróbki na wtryskarkach lub wytłaczarkach. Oprócz tego nadają się one do powlekania metali metodą spiekania w zawieszinie.

Podane w przykładach dla charakterystyki stopnia polimeryzacji względne lepkości roztworów poliamidów oznaczono przez pomiar lepkości 1%-owego roztworu polimeru (1 g substancji na 100 ml roztworu) w mieszaninie fenol/czterochloroetan 60/40 w viskozymetrze Ostwalda w temperaturze 25°C. Podane w przykładach liczby procentowe są procentami molowymi. Wszystkie kondensacje przeprowadzano w atmosferze azotu.

Przykład I. Mieszany poliamid złożony z reszt dekametylenodwuaminy, kwasu szczawiowego, izoftalowego i tereftalowego, w którym udział procentowy reszt poszczególnych kwasów wynosi: 90% reszt kwasu szczawiowego, 9,5%

reszt kwasu izoftalowego i 0,5% reszt kwasu tereftalowego.

W kolbie trójszyjnej o pojemności 750 ml, zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną, wkraplacz i termometr rozpuszcza się 6,36 g (0,02 mola) mieszaniny izoftalanu dwufenyloвого i tereftalanu dwufenyloвого (95:5) oraz 36,36 g (0,18 mola) szczawianu dwubutyloвого w 300 ml benzenu, w temperaturze 70°C. Podczas mieszania wkrapla się w ciągu około 30 minut w temperaturze wrzenia 34,4 g (0,02 mola) dekametylenodwuaminy, rozpuszczonej w 100 ml benzenu i miesza jeszcze w ciągu 2 godzin w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Z roztworu wytrąca się przy tym drobnoziarnisty poliamid. Jego stopień polikondensacji jest jeszcze niewystarczający — zmierzona lepkość względna wynosi 1,25. Benzen i wydzielony butanol oddestylowuje się w ciągu 1 godziny na małej kolumnie i równocześnie do pozostałego w kolbie kondensatu dodaje się taką samą jak oddestylowano objętość dodecylobenzenu. Następnie temperaturę powoli podnosi się do 220°C i w tej temperaturze poddaje się dalszej kondensacji jeszcze w ciągu 4 godzin. Po ochłodzeniu drobnoziarnisty poliamid odsącza się, przemywa intensywnie metanolem i suszy. Lotne pozostałości oddziela się przez ogrzewanie w próżni w temperaturze 190°C. Lepkość względna poliamidu wynosi 3,0.

Przykład II. Mieszany poliamid złożony z reszt czterometylenodwuaminy, kwasu szczawioowego, izoftalowego i tereftalowego, w którym udział procentowy reszt poszczególnych kwasów wynosi: 25% reszt kwasu szczawioowego, 63,75% reszt kwasu izoftalowego i 11,25% reszt kwasu tereftalowego.

Jak to opisano w przykładzie I, 23,85 g (0,075 mola) mieszaniny izoftalanu dwufenyloвого i tereftalanu dwufenyloвого (85:15) i 5,05 g (0,025 mola) szczawianu dwubutyloвого poddaje się reakcji z 8,8 g (0,1 mola) czterometylenodwuaminy w 200 ml benzenu. Następnie benzen po oddestylowaniu wymienia się na 200 ml dodecylobenzenu, podnosi się temperaturę do 190°C i poddaje się końcowej kondensacji w ciągu 3 godzin. Wydzielony drobnoziarnisty poliamid ekstrahuje się benzenem i suszy. Lepkość względna poliamidu wynosi 2,87.

Przykład III. Mieszany poliamid złożony z reszt sześciometylenodwuaminy, kwasu szczawioowego, izoftalowego i tereftalowego, w którym udział procentowy reszt poszczególnych kwasów wynosi: 50% reszt kwasu szczawioowego, 40% reszt kwasu izoftalowego i 10% reszt kwasu tereftalowego.

Jak opisano w przykładzie I, 79,45 g (0,25 mola) mieszaniny izoftalanu dwufenyloвого i tereftalanu dwufenyloвого (80:20) i 50,5 g (0,25 mola) szczawianu dwubutyloвого poddaje się reakcji z 58 g (0,5 mola) sześciometylenodwuaminy w 1 l benzenu. Następnie benzen po oddestylowaniu wymienia się na taką samą ilość 1,1-dwuetylobenzenu, podnosi temperaturę do 180°C i poddaje końcowej kondensacji w ciągu 3½ go-

dzin pod chłodnicą zwrotną. Końcowa obróbka drobnoziarnistego poliamidu jest taka sama jak opisano w przykładzie I. Lepkość względna poliamidu wynosi 2,21.

Przykład IV. Mieszany poliamid złożony z reszt sześciometylenodwuaminy, kwasu szczawioowego, izoftalowego i tereftalowego, w którym udział procentowy reszt poszczególnych kwasów wynosi: 30% reszt kwasu szczawioowego, 49% reszt kwasu izoftalowego i 21% reszt kwasu tereftalowego.

Jak opisano w przykładzie I, 44,5 g (0,14 mola) mieszaniny izoftalanu dwufenyloвого i tereftalanu dwufenyloвого (70:30) i 7,1 g (0,06 mola) szczawianu dwumetyloвого poddaje się wstępnej kondensacji z 23,2 g (0,2 mola) sześciometylenodwuaminy w 200 ml benzenu, a następnie po oddestylowaniu poddaje się dalszej kondensacji w 200 ml dwuetylobenzenu w ciągu 2 godzin w temperaturze 180°C. Końcowa obróbka drobnoziarnistego poliamidu jest taka sama jak opisano w przykładzie I. Lepkość względna poliamidu wynosi 2,0.

Przykład V. Mieszany poliamid złożony z reszt sześciometylenodwuaminy, kwasu szczawioowego, izoftalowego i tereftalowego, w którym udział procentowy reszt poszczególnych kwasów wynosi: 25% reszt kwasu szczawioowego, 45% reszt kwasu izoftalowego i 30% reszt kwasu tereftalowego.

Jak opisano w przykładzie III, 47,7 g (0,15 mola) mieszaniny izoftalanu dwufenyloвого i tereftalanu dwufenyloвого (60:40) i 15,7 g (0,05 mola) dwu-2-etyloheksyloszczawianu poddaje się wstępnej kondensacji z 23,2 g (0,2 mola) sześciometylenodwuaminy w 400 ml benzenu, a następnie po oddestylowaniu benzenu poddaje końcowej kondensacji w 400 ml dwuetylobenzenu w ciągu 5 godzin w temperaturze 180°C. Obróbka końcowa drobnoziarnistego poliamidu jest identyczna jak opisano w przykładzie I. Lepkość względna poliamidu wynosi 3,45.

Przykład VI. Mieszany poliamid złożony z reszt sześciometylenodwuaminy, kwasu szczawioowego, izoftalowego i tereftalowego, w którym udział procentowy reszt poszczególnych kwasów wynosi: 25% reszt kwasu szczawioowego, 45% reszt kwasu izoftalowego i 30% reszt kwasu tereftalowego.

Postępowano jak w przykładzie V, z tym, że zamiast dwu-2-etyloheksyloszczawianu wprowadzono 22,7 g, 0,05 mola dwu-3-decyloszczawianu. Lepkość względna poliamidu wynosi 3,13.

Przykład VII. Mieszany poliamid złożony z reszt sześciometylenodwuaminy, kwasu szczawioowego, izoftalowego i tereftalowego, w którym udział procentowy reszt poszczególnych kwasów wynosi: 10% reszt kwasu szczawioowego, 45% reszt kwasu izoftalowego i 45% reszt kwasu tereftalowego.

Jak opisano w przykładzie III, 143,1 g (0,45 mola) izoftalanu dwufenyloвого i tereftalanu dwufenyloвого (50:50) i 10,1 g (0,05 mola) szcza-

wianu dwubutyłowego poddaje się reakcji z 58 g, (0,5 mola) sześciometylenodwuaminy w 1 l benzenu i poddaje końcowej kondensacji w 1 l dwuetylobenzenu w ciągu 3 godzin w temperaturze 180°C. Obróbka droбноziarnistego poliamidu jest identyczna jak opisano w przykładzie I. Lepkość względna poliamidu wynosi 2,28.

Przykład VIII. Mieszany poliamid złożony z reszt mieszaniny dwuamin, mianowicie sześciometylenodwuaminy, sześciowodoroparaksylenodwuaminy oraz reszt kwasu szczawiowego, kwasu izoftalowego i tereftalowego, w którym stosunek poszczególnych dwuamin wynosi 7:3 a udział procentowy reszt poszczególnych kwasów wynosi: kwasu szczawiowego 20%, kwasu izoftalowego 40% i kwasu tereftalowego 40%.

Jak opisano w przykładzie III, 50,9 g (0,16 mola) mieszaniny izoftalanu i tereftalanu dwufenyloвого (50:50) i 8,1 g, (0,04 mola) szczawianu dwubutyłowego poddaje się reakcji z 16,25 g (0,14 mola) sześciometylenodwuaminy i 8,5 g (0,06 mola) sześciowodoroparaksylenodwuaminy w 400 ml benzenu. Mieszaninę poddaje się po oddestylowaniu benzenu końcowej kondensacji w 400 ml dwuetylobenzenu w ciągu 3 godzin w temperaturze 180°C.

Końcowa obróbka droбноziarnistego poliamidu jest identyczna jak to opisano w przykładzie I. Lepkość względna poliamidu wynosi 2,3.

Przykład IX. Mieszany poliamid złożony z reszt mieszaniny dwuamin, mianowicie z sześciometylenodwuaminy i paraksylenodwuaminy oraz z reszt kwasu szczawiowego, izoftalowego i tereftalowego, w którym stosunek poszczególnych dwuamin wynosi 7:3 a udział procentowy reszt poszczególnych kwasów wynosi: kwasu szczawiowego 20%, kwasu izoftalowego 40% i kwasu tereftalowego 40%.

Warunki kondensacji są identyczne jak w przykładzie VIII z tym, że zamiast sześciowodoroparaksylenodwuaminy poddaje się kondensacji równoważną ilość paraksylenodwuaminy (8,15 g — 0,06 mola). Lepkość względna poliamidu wynosi 2,58.

Przykład X. Mieszany poliamid złożony z reszt sześciometylenodwuaminy i reszt kwasów szczawiowego i tereftalowego, w którym udział procentowy reszt poszczególnych kwasów wynosi: kwasu szczawiowego 25% i kwasu tereftalowego 75%.

Jak opisano w przykładzie I, 51,8 g (0,15 mola) dwukrezylotereftalanu otrzymanego z izomerycznej mieszaniny krezoli i 10,1 g (0,05 mola) II-rzęd. szczawianu dwubutyłowego rozpuszcza się w 500

ml ksyleny w temperaturze wrzenia. W temperaturze 138°C wkrapla się roztwór 23,2 g (0,2 mola) sześciometylenodwuaminy w 100 ml ksyleny. Wytrąca się wstępny kondensat poliamidu w postaci droбноziarnistej, który kondensuje się dalej jeszcze w ciągu 1 godziny w temperaturze wrzenia. Całą mieszaninę reakcyjną umieszcza się w autoklawie z mieszadłem i poddaje końcowej kondensacji w atmosferze azotu w ciągu 6 godzin w temperaturze 270°C. Po ochłodzeniu odsącza się droбноziarnisty poliamid i jak opisano w przykładzie I, uwalnia od reszty rozpuszczalnika. Lepkość względna poliamidu wynosi 2,1.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania mieszanych poliamidów kwasu szczawiowego i kwasu izo- i/lub tereftalowego w droбноziarnistej postaci, **znamienny tym**, że mieszaninę dwuustrów kwasu szczawiowego z pierwszo lub drugorzędowymi alkoholami, zawierającymi do 13 atomów węgla i dwuustrów kwasu izo- i/lub tereftalowego z fenolem ewentualnie podstawionym przez grupy alkilowe, poddaje się kondensacji z równoważnikowymi ilościami bis-pierwszorzędowej alifatycznej, cykloalifatycznej lub aralifatycznej dwuaminy w aromatycznym węglowodorze jako rozpuszczalniku, mieszając w temperaturach od 20—150°C i otrzymany w postaci zawiesiny wstępny kondensat poddaje się następnie końcowej kondensacji przez ogrzewanie w temperaturze leżącej poniżej zakresu temperatury topnienia poliamidu w granicach od 170—350°C w celu osiągnięciażądanego stopnia polimeryzacji, przy czym reakcję przeprowadza się ewentualnie pod ciśnieniem i/lub z wymianą pierwotnego rozpuszczalnika na inny wyżej wrzący nierozpuszczający poliamidu.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako składniki estrowe wprowadza się niższe dwuustry kwasu szczawiowego z alkoholami o 2—5 atomach węgla i dwuustry fenyłowe kwasów izo- i/lub tereftalowego, a jako składnik dwuaminowy stosuje się sześciometylenodwuaminę.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że przy stosowaniu mieszaniny dwuustrów fenyłowych kwasów izo- i tereftalowego zawartość izoftalanu wynosi 50% do 90% molowych a tereftalanu od 50% do 10% molowych.