



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 197 149

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 18 08 78
(21) PV 5400-78

(11)

(B1)

(51) Int. Cl. C 08 G 69/32

(40) Zveřejněno 31 07 79
(45) Vydáno 30 04 82

(75)

Autor vynálezu HORYNA JAROSLAV ing., PARDUBICE

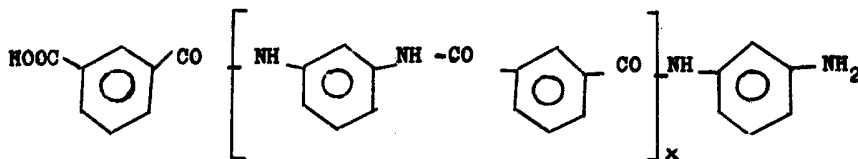
(54) Způsob výroby polyamidů fenylentfalaamidového typu.

1

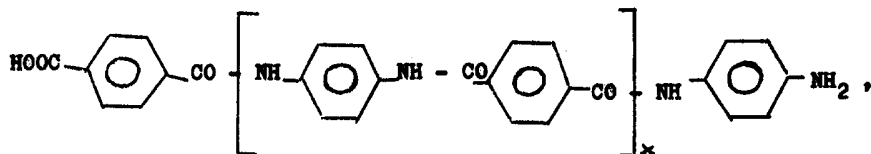
Vynález se týká způsobu přípravy polyamidů fenylentfalaamidového typu a jeho podstatou je vzájemné působení fenylendiamidů a esterů benzendikarboxylových kyselin při teplotách 200 až 350 °C.

Polyamidy se staly významnými syntetickými materiály a jejich hlavní předností je poměrně vysoká tepelná odolnost a pevnost v porovnání s alifatickými polyamidy.

Hlavními představiteli polyamidů jsou látky získané polykondenzací 1,3-fenylendiaminu a izoftalové kyseliny (Belg.pat. 565 266, 565 267 a 565 268 firmy Du Pont), jímž se přisuzuje konstituce



Látka, které se přisuzuje konstituce



se připravuje z dichloridu kyseliny tereftalové a p-fenylendiaminu (Auslegeschrift 22 19 703 firmy Du Pont).

Podle tohoto vynálezu se polyaramidy fenyleneftalamidového typu vyrábějí tak, že se navzájem působí fenylendiaminy a estery benzendikarboxylových kyselin s alkyly C_1 až C_4 při teplotách 200 až 350 °C.

Z fenylendiaminů jsou vhodné m-fenylendiamin a p-fenylendiamin. Druhou složkou jsou metyl-, etyl-, propyl- a butylestery kyselin izoftalových a tereftalových.

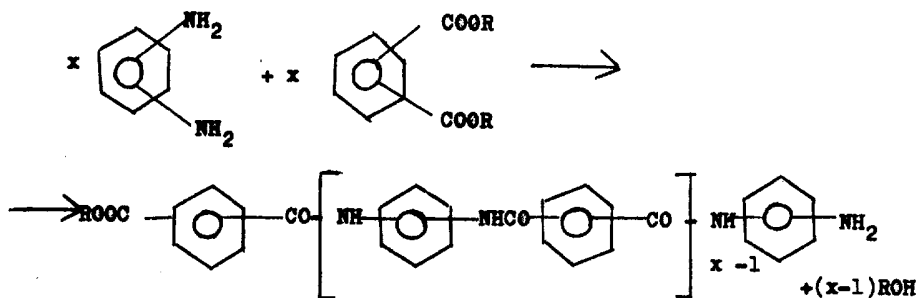
Zvolený diamin a diester se smísí zpravidla v molovém poměru 1:1 nebo s mírným nadbytkem některé ze složek, načež se v reakčním prostoru zahřeje nad teploty 200 až 350 °C. Přitom lze pracovat tak, že se směs postupně zahřeje na 200 až 350 °C a na této teplotě udržuje určenou dobu nebo se směs složek zahřeje nad teplotu tání systému, což představuje obvykle teplotní interval 150 až 180 °C a zhomogenizovaná směs se uvádí do reakčního prostoru teploty 200 až 350 °C; tuto alternativu přípravy lze snadno převést na nepřetržitý způsob výroby, kdy směs složek prochází reakčním pásmem teploty 200 až 350 °C.

Při nepřetržitém způsobu výroby může být rozložení teploty v reakčním pásmu proměnné, např. teplota 200 až 250 °C na počátku pásma a 250 až 350 °C na výstupu z pásma. Pro nepřetržité postupy není rozhodující zda probíhají ve vertikálních či horizontálních, průchodných reaktorech.

U nového způsobu výroby polyaramidů lze připravovat jednak polymery z jednotných diaminů a jednotných diesterů, jednak lze použít směsi diaminů, např. m- a p-fenylendiaminů a jednotného esteru nebo jednotný amin a směs esterů, např. dimetyltereftalát a dimetylisoftalát, anebo se použije směs diaminů a směs diesterů.

Volba reakční teploty a doby závisí na reaktivitě použitých diaminů a diesterů.

Z reakčního schématu



je patrné, že v průběhu reakce se uvolňuje alkohol, který jako nejtěkavější složka v systému, může v uzavřeném prostoru, při zvýšených teplotách vytvářet přetlak; právě tak se na přetlaku může podílet i nadbytek některé z výchozích komponent. Při práci v uzavřených reaktorech se tedy začátek reakce projeví vzestupem tlaku. Také konec lze indikovat podle tlaku, a to jeho ustálením; časový rozsah tlakových změn určuje v podstatě reakční dobu. Během vzájemného působení diaminů a diesterů je vhodné, případně jen čas od času, odpouštět reakční přetlak, neboť odstraněním těkavých reakčních zplodin lze usnadnit průběh amidace.

V případech, kdy se použije nadbytek některé z výchozích komponent, lze ji v závěru syntézy odstranit přímo z reaktoru destilací anebo mimo reaktor destilací nebo extrakcí.

Získané polymery lze zpracovávat některým ze známých způsobů. Při přípravě vláken se např. zvláknují roztoky polymerů v koncentrované kyselině sírové uváděním do vodných lázní.

Zatímco těžištěm dosavadních způsobů výroby polyaramidů je reakce diaminů s dichloridy

aromatických dikarboxylových kyselin, využívá nový způsob esterů. Toto opatření má významné výhody před stávajícími způsoby; jednak se během reakce uvolňuje alkohol, který na rozdíl od silně korozivního chlorovodíku odchází z procesu s dichloridy, nevykazuje koroze a umožňuje použití běžných konstrukčních materiálů pro výrobní aparatury. Přitom se získávají produkty, které neobsahují kyselé zplodiny, které se dosud usilovným vypíráním odstraňovaly z polymerů, takže výrobu navíc provázela až neúnosná množství kyselých odpadních vod.

Nový postup umožňuje práci bez pomocných rozpouštědel, jako je např. hexametylfosforamid a N-metylpyrrolidin, což u dosavadních postupů bylo nezbytné a vedlo ke zvyšování výrobních nákladů a komplikovalo vypírání produktů i likvidaci odpadních vod.

Příklad

Do autoklávu se vsype 194,2 g dimethyltereftalátu (1 mol) a 108,1 g p-fenylendiaminu (1 mol), načež se obsah autoklávu zahřívá pláštěm opatřeným elektrickým odporovým topením, takže během 50 min. stoupá teplota rovnoměrně až na 245 °C, kde vznikne přetlak a v krátké době dosáhne 0,75 MPa. Dalším zahříváním se během 25 min. dosáhne 280 °C a přetlak 2 MPa; přetlak se vypouštěním sníží na 1 MPa, načež se na teplotě 280 až 290 °C udržuje obsah autoklávu po dobu další 1 hod. Nakonec se přetlak vypustí, reakční směs se nechá volně vychladnout a vyjme se z autoklávu. Získá se 263 g pevného polymeru p-fenylentereftalalamidového typu, který netaje pod 375 °C a 31 g kondenzátu z ochlazeného odplynů vypouštěného z autoklávu během reakce.

PŘEDMĚT VÝNÁLEZU

1. Způsob výroby polyaramidů fenylentereftalamidového typu, vyznačený tím, že se navzájem působí fenylendiaminy a estery benzendikarboxylových kyselin s alkyly C_1 až C_4 při teplotách 200 až 350 °C.
2. Způsob výroby polyaramidů podle bodu 1, vyznačený tím, že se nejprve připraví směs fenylendiaminů a esterů, zahřátím se převede směs na homogenní taveninu, a ta se uvádí do průtokového reakčního prostoru teploty 200 až 350 °C.
3. Způsob výroby polyaramidů podle bodů 1 a 2, vyznačený tím, že se navzájem působí směsí fenylendiaminů a esterů anebo fenylendiaminů a směsí esterů, případně směsí fenylendiaminů a směsí esterů.