



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 46115

Kl. 39 ~~10~~

65, 20/02

VEB Filmfabrik Agfa Wolfen

Wolfen, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób wytwarzania wysokocząsteczkowych poliamidów

Patent trwa od dnia 21 listopada 1959 r.

Pierwszeństwo: 31 marca 1959 r. (Niemiecka Republika Demokratyczna).

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania wysokocząsteczkowych poliamidów z substancji tworzących poliamidy, zwłaszcza z ϵ -kaprolaktamu.

ϵ -kaprolaktam można przerobić różnymi sposobami na poliamidy dające włókna i filmy. W technice jako inhibitory do tego procesu najczęściej stosuje się sole amin i kwasy w roztworze wodnym. Czas przemiany np. laktamu w postaci monomeru w wysokocząsteczkowy poliamid wynosi co najmniej kilka godzin. Szybkość reakcji i stopień polimeryzacji zależą od dodanej ilości inhibitora, wody i od stosowanej temperatury.

Stwierdzono, że dwuetanoloamid kwasu tereftalowego doskonale nadaje się jako inhibitor przy wytwarzaniu wysokocząsteczkowych poliamidów, korzystnie z ϵ -kaprolaktamu, zwłaszcza sposobem ciągłym beztłuszczowym tak zwanym sposobem VK.

Przy ciągłym sposobie pracy w ciągu 6—16 godzin ogrzewania wystarczy stosować ilość amidu w wysokości 2—4% w odniesieniu do monomeru. Ze względu na wrażliwość stopu na tlen należy dokładnie wyłączyć dopływ powietrza.

Przy większym dodatku amidu, ewentualnie także w mieszaninie z adypinianem sześciometylenodwuaminy wytwarza się słabo względnie wysoko usieciowane poliamidy, których szeroki zakres termoplastyczności pozwala na przeróbkę na wylączarkach np. na folie wydmuchiwane. Wysoko usieciowane polimery są nierozpuszczalne w kwasie siarkowym.

Jest również możliwe gotowe poliamidy wytwarzane na bazie ϵ -kaprolaktamu stapiać z małą ilością dwuetanoloamidu kwasu tereftalowego i otrzymywać produkt, który posiada zasadniczo inne właściwości od poliamidu pierwotnego, np. zostaje znacznie poszerzony zakres termoplastyczności.

Przy polikondensacji adypinianu sześciometylenodwuaminy z dodatkiem dwuetanoloamidu kwasu tereftalowego otrzymuje się jednolity poliamid typu nylonu, który jednak również wykazuje szerszy zakres termoplastyczności od produktu kondensacji samego adypinianu sześciometylenodwuaminy.

Wytwarzanie usieciowanego poliamidu mieszanego z kaprolaktamu i adypinianu sześciometylenodwuaminy z dodatkiem dwuetanoloamidu kwasu tereftalowego następuje przy najróżniejszych stosunkach mieszaniny. Rozpuszczalność tych mieszanych poliamidów jest mniejsza w porównaniu z odpowiednimi produktami otrzymanymi bez stosowania dodatku dwuetanoloamidu kwasu tereftalowego w zwykłych, w tym przypadku rozpuszczalnikach. Ze względu na poszerzony zakres mięknięcia można te mieszane poliamidy przerabiać korzystnie na folie dmuchane sposobem wytłaczania.

Przy jednakowych stosunkach tych składników i prowadzeniu procesu w atmosferze azotu już przy krótkim okresie czasu ogrzewania powstają żywice o kolorze bursztynnym, które w zależności od warunków rozpuszczają się w odpowiednich rozpuszczalnikach.

Sam dwuetanoloamid kwasu tereftalowego ogrzewany powyżej jego temperatury topnienia przemienia się w stosunkowo krótkim czasie w wysokocząsteczkową żywicę, przy czym zostają odszczepione etanoloamina i woda. Z żywicy na gorąco można ciągnąć włókna. Przy dłuższym ogrzewaniu jest ona na gorąco gumowata.

Dwuetanoloamid kwasu tereftalowego można łatwo otrzymać z estru dwuetylowego kwasu tereftalowego i etanoloaminy przez ogrzewanie, ewentualnie w alkoholu. Korzystnie wytwarza się go jak niżej z odpadów polietylenotereftalanu; 50 g folii z polietylenotereftalanu ogrzewa się z 50 g monoetanoloaminy pod chłodnicą zwrotną tak długo, aż po 10 do 15 minutach folia przechodzi do roztworu. Przy ochłodzeniu w otwartej misce produkt zestala się w białą pastę, która już przy jednorazowym przekryształizowaniu z wody daje białe igły dwuetanoloamidu kwasu tereftalowego o temperaturze topnienia 231–232,5°C z wydajnością 80%.

Przykład I. 50 g ϵ -kaprolaktamu i 1,5 g dwuetanoloamidu kwasu tereftalowego miesza się i ogrzewa do stopnienia. Stop utrzymuje się przez 8 godzin w temperaturze 250°C, przy czym do naczynia polimeryzacyjnego wprowadza się azot. Otrzymany polimer wykazuje w kwasie siarkowym lepkość względną 2,4.

Przykład II. Mieszaninę 50 g ϵ -kaprolaktamu i 2,5 g dwuetanoloamidu kwasu tereftalowego ogrzewa się przez 7 godzin w temperaturze 265°C. Powstały żółtawy poliamid jest wysoko usieciowany. Pęcznieje on w kwasie siarkowym i nie rozpuszcza się całkowicie. Nadaje się szczególnie do przeróbki na folie dmuchane na wytłaczarkach.

Przykład III. Mieszaninę 100 g ϵ -kaprolaktamu, 4 g adypinianu sześciometylenodwuaminy i 1,8 g dwuetanoloamidu kwasu tereftalowego ogrzewa się w ciągu 8 godzin w temperaturze 270°C. Powstaje usieciowany poliamid, który szczególnie dobrze nadaje się do wytwarzania folii sposobem dmuchania.

Przykład IV. 96 g poliamidu o względnej lepkości 2,4 otrzymanego z ϵ -kaprolaktamu ogrzewa się w ciągu 6 godzin z 4 dwuetanoloamidu kwasu tereftalowego przy 270°C. Tworzy się produkt usieciowany trudno rozpuszczalny w kwasie siarkowym.

Przykład V. 200 g adypinianu sześciometylenodwuaminy ogrzewa się w ciągu 3 godzin w temperaturze 250°C i następnie po dodaniu 8 g dwuetanoloamidu kwasu tereftalowego utrzymuje w ciągu 5 godzin w temperaturze 275°C. Powstaje usieciowany poliamid, który doskonale nadaje się do przeróbki na wytłaczarkach.

Przykład VI. 50 g ϵ -kaprolaktamu miesza się z 50 g adypinianu sześciometylenodwuaminy i po dodaniu 4 g dwuetanoloamidu kwasu tereftalowego ogrzewa się w ciągu 3 godzin w temperaturze 250°C, a następnie w ciągu 4 godzin w temperaturze 265°C. Powstaje usieciowany poliamid mieszany, nierozpuszczalny w kwasie siarkowym, który szczególnie nadaje się do przeróbki na wytłaczarkach.

Przykład VII. 330 g ϵ -kaprolaktamu ogrzewa się z taką samą ilością adypinianu sześciometylenodwuaminy i dwuetanoloamidu kwasu tereftalowego w ciągu 3 godzin w temperaturze 250°C. Powstaje żywica koloru bursztynnego, która jest rozpuszczalna np. w mieszaninach alkohol–woda.

Przykład VIII. 50 g dwuetanoloamidu kwasu tereftalowego ogrzewa się w atmosferze azotu w ciągu 50 minut w temperaturze 250°C; woda i etanoloamina oddestylują. Powstaje żółta wysokocząsteczkowa żywica, z której na gorąco można ciągnąć włókna.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania wysokocząsteczkowych poliamidów z substancji tworzących poliamidy, znamienny tym, że procesowi polikondensacji poddaje się mieszaniny zawierające dwuetanoloamid kwasu tereftalowego lub sam ten związek.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się adypinian sześciometylenodwu-

- aminy i dwuetanoloamid kwasu tereftalowego.
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się ϵ -kaprolaktam, adypinian sześciometylenodwuaminy i dwuetanoloamid kwasu tereftalowego.

VEB Filmfabrik Agfa Wolfen

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy