

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWAURZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

62999

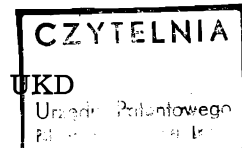
Patent dodatkowy
do patentu _____Kl. 39 b⁵, 20/20

Zgłoszono: 09.IX.1965 (P 110 811)

Pierwszeństwo: _____

MKP C 08 g, 20/20

Opublikowano: 19.VI.1971



Twórca wynalazku: Stanley Brooke Speck

Właściciel patentu: E. I. Du Pont de Nemours and Company, Inc.,
Wilmington (Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób wytwarzania poliamidu

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania poliamidu, zwłaszcza nadającego się do wytwarzania przedmiotów formowanych.

Znane są poliamidy nylon 6 i nylon 6-6 w postaci proszków do formowania. Również znane są poliamidy otrzymane z bis-(p-aminocykloheksylo)metanu o wysokiej zawartości stereoizomeru trans-trans i pewnych kwasów dwuzasadowych, opisane w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 494 563. Wytwarzanie poliamidów z bis-(p-aminocykloheksylo)metanu i kwasów dwukarboksylowych o 4-12 atomach węgla między grupami karboksylowymi znane jest z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 512 606 oraz z belgijskiego opisu patentowego nr 646 680. Jakkolwiek przedmioty formowane ze znanych proszków poliamidowych mają dobre właściwości mechaniczne i optyczne, jednakże brak im optymalnych właściwości fizycznych i przezroczystości, przy czym zazwyczaj posiadają zamglony wygląd po stopieniu. Pod wpływem gorącej wody utrata przezroczystości staje się jeszcze bardziej widoczna.

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania poliamidu, który po uformowaniu daje wyroby przezroczyste, odznaczające się dobrymi właściwościami mechanicznymi, przy czym utrzymują one niezmienną przezroczystość pod wpływem gorącej wody. W sposobie tym poddaje się reakcji zasadniczo równoważne ilości kwasu dekanodwukarbo-

2

ksylowego z bis-(p-aminocykloheksylo)metanem o zawartości 30-70% izomeru trans-trans lub ich pochodne zdolne do tworzenia amidów. Wówczas kiedy pożądane są produkty o wyjątkowo dobrych właściwościach mechanicznych reakcję prowadzi się aż do osiągnięcia ciężaru cząsteczkowego powyżej 12 000, zwłaszcza korzystnie powyżej 14 000 lub nawet 17 000. Tam, gdzie pożądane są optymalne właściwości optyczne korzystnie jest, aby bis-(p-aminocykloheksylo)metan zawierał 35-60% izomeru trans-trans.

Przez równoważne ilości reagentów należy rozumieć nadmiar jednego z reagentów nie większy niż 4% (molowe). Korzystnie jest, aby nadmiar był mniejszy niż 2,5%.

Przy wytwarzaniu polimeru sposobem według wynalazku początkowo reaguje bis-(p-aminocykloheksylo)metan o pożądanej zawartości izomeru trans-trans z kwasem dekanodwukarboksylowym w celu utworzenia soli kwasu z bis-(p-aminocykloheksylo)metanem. Następnie sól poddaje się polikondensacji w celu wytworzenia pożądanego polimeru. Korzystnie polikondensacja powinna przebiegać w temperaturze co najmniej 250°C, najkorzystniej powyżej 280°C i pod ciśnieniem co najmniej 14,5 atm. Ostatnie stadia polikondensacji muszą być prowadzone na ogół pod ciśnieniem nie większym od 1 atm., a pożądane pod próżnią. Do wytwarzania wielkocząsteczkowych polimerów powinno być stosowane mieszanie.

Wyroby kształtowane wytworzone z polimeru według wynalazku mają dużą przezroczystość, którą zachowują nawet po długotrwałym działaniu gorącej wody. Przy formowaniu, zwłaszcza przy formowaniu metodą wtryskową, poliamid otrzy-
 5 many sposobem według wynalazku wykazuje wysoką odporność na obciążenie dynamiczne, odporność na wilgoć, trwałość kształtu, przezroczystość, dobre właściwości elektryczne połączone z dobrą sztywnością, przy czym zachowuje te właściwości
 10 w wysokich temperaturach. Poliamid ten wykazuje także odporność na rozpuszczalniki organiczne, zmęczenie i pęcznienie, na utlenianie powietrzem w podwyższonej temperaturze i na hydrolizę w warunkach kwasowych. Miernikiem przezroczystości jest „procent zamglenia” mierzony zgodnie z normą ASTM — D-1003-59T.

Maksimum dopuszczalnego poziomu zamglenia dla tych zastosowań, gdzie ważne są własności optyczne formowanych przedmiotów, wynosi około
 20 30% zamglenia. Powyżej tej wartości obrazy widziane przez artykuły formowane są niewyraźne i zaciemnione. Poniżej tej wartości otrzymuje się niezniekształcony obraz, w zasadzie wolny od zauważalnych defektów optycznych. Poniżej około
 25 15% zamglenia obraz jest wyjątkowo czysty i na ogół bez wad.

Z poliamidu wytworzonego sposobem według wynalazku można wyrabiać także wyroby w postaci włókien, nici i folii. Wyroby te są wytwarzane przez wytłaczanie stopionego polimeru i następnie rozciąganie zestalającego się, wytłoczonego
 30 artykułu w celu zorientowania cząsteczek. Dla wymaganych właściwości fizycznych wytłaczane włókna i nici muszą być wystarczająco zorientowane, aby uzyskać dwójłomność co najmniej 0,025, zwłaszcza co najmniej 0,035. Włókna tak wytworzone posiadają właściwości mechaniczne, które czynią je wysoko użytecznymi w przemyśle odzieżowym. Również te artykuły posiadają polepszoną
 35 zdolność do barwienia, mogą być wytwarzane ekonomicznie i w niskich temperaturach i wymagają niewielkich ilości dodatków takich, jak tlenek polietylenu jako środek antystatyczny.

Dwójłomność powinna być mierzona na włóknach wyciąganych przed obróbką cieplną, taką jak wygrzewanie, odkształcanie termiczne, obgotowywanie itp., ponieważ obróbka cieplna oddziałuje na współczynnik załamania światła w płaszczyźnie prostopadłej do osi włókna przez zmianę
 45 długości wiązań wodoru. Współczynnik załamania światła w płaszczyźnie równoległej do osi włókna jest również ważną cechą przy oznaczaniu włókna otrzymywanego sposobem według wynalazku.

Do polimerów według wynalazku mogą być wprowadzane nieduże ilości kopolimerów bez istotnego pogorszenia właściwości. Na przykład kopolimer zawierający 12% molowych kwasu adypinowego posiada dobre właściwości podobne do właściwości polimeru zawierającego tylko kwas dekanodwukarboksylowy.

Rysunek jest wykresem danych z przykładu I. Krzywa A wskazuje poziom zamglenia po gotowaniu w zależności od zawartości izomeru trans-trans. Krzywa B — poziom zamglenia po formo-

waniu polimeru o różnej zawartości izomeru trans-trans.

Przykład I. Próbkę polimeru o różnej zawartości izomeru trans-trans otrzymuje się przez reakcję bis-(p-aminocykloheksylo)metanu o pożą-
 5 danej zawartości izomeru trans-trans z kwasem dekanodwukarboksylowym. Najpierw otrzymuje się sól, a następnie wytwarza się polimer w autoklawie zawierającym 50 części wody i 50 części soli bis-(p-aminocykloheksylo)metanu z kwasem dekanodwukarboksylowym. Sól zawierającą około 0,7%
 10 molowych kwasu octowego jako stabilizatora lepkości, ogrzewa się do 300°C w autoklawie z mieszadłem przedmuchanym uprzednio azotem. Gdy ciśnienie osiąga 21 atm para zostaje odłączona.

Ciśnienie w ciągu 90 minut stopniowo spada aż do atmosferycznego. Mieszaninę reakcyjną utrzymuje się wówczas w temperaturze 315°C przez 2
 20 godziny i w 320°C przez 1 godzinę. Ciężar cząsteczkowy polimeru jest większy niż 18 000. Polimer zostaje wyładowany z autoklawu, pocięty na płatki i metodą wtryskową przerabiany w temperaturze formowania 50°C na płytki o grubości około
 25 0,3 cm i szerokości 2,5 cm. Dla każdej z badanych zawartości izomeru trans-trans działaniu wrzącej wody były poddawane dwie płytki w ciągu trzech dni. Innych prób nie prowadzono.

Wyniki ilustruje rysunek. Przy zawartości izomeru trans-trans wyższej niż 70% artykuł formowany (krzywa B) jest zamglony, czytanie przez uformowaną próbkę trudne. Przy zawartości po-
 30 niżej 30% próbki gotowane w wodzie (krzywa A) są podobnie zamglone. Tylko te próbki, które zawierały izomer trans-trans w granicach 30—70% mają niespotykane właściwości i są na ogół wolne, od zamglenia po stopieniu i zachowują swoją przezroczystość po długotrwałym działaniu wrzącej wody.

Przykład II. Polimer o zawartości 55% izomeru trans-trans dwuaminy i ciężarze cząsteczkowym 20 000 jest wytłaczany jako przędza o 34 włóknach w temperaturze 305°C. Dysza jest przedmuchiwana gazem obojętnym (na przykład azotem), w celu uchronienia polimeru przed degradacją utleniającą. Wyprzędzona przędza jest 3-krotnie rozciągana przy zastosowaniu obracającego się walca ogrza-
 45 nego do 150°C. Denier gotowej przędzy wynosi 70. Około 200 końców przędzy łączy się w celu utworzenia pasma o około 14 000 denier, które karbikuje się w urządzeniu do karbikowania materiałów. Skarbikowana pętla jest następnie pocięta na odcinki długości 6,5 cm. Włókno cięte poddaje się zgrzebleniu i przedzeniu na 100%-ową syntetyczną przędzę. Włókno cięte jest również odpowied-
 50 nie do mieszania z bawełną, jedwabiem, czy wełną. Dwójłomność włókien jest większa niż 0,035.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania poliamidu przez polikondensację równoważnych ilości bis-(p-aminocykloheksylo)metanu z kwasem dekanodwukarboksylowym lub ich pochodnych zdolnych do tworzenia amidów, **znamienny tym**, że stosuje się bis-(p-ami-
 60 nocykloheksylo)metan o zawartości co najmniej

30% i mniej niż 70% stereoizomeru trans-trans.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się bis-(p-aminocykloheksylo)metan o zawartości 35—60% stereoizomeru trans-trans.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**,

że reakcję prowadzi się aż do osiągnięcia ciężaru cząsteczkowego co najmniej 14 000, a korzystnie 17 000.

4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że stosuje się nadmiar jednego z reagentów mniejszy niż 2,5%.

