

NORGE



STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

Utlegningskrift nr. 115552

Int. Cl. C 08 g 19/00

Kl. 39 c-10

Patentsøknad nr. 159 436 Inngitt 23. august 1965

Søknaden alment tilgjengelig fra 1. juli 1968

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 21. okt. 1968

Prioritet begjært fra: 24/8-64 USA, nr. 391 788

E. I. du Pont de Nemours and Company (a Corporation of Delaware), Wilmington, Del., USA.

Oppfinner: Stanley B. Speck, 14 Walnut Ridge, Wilmington 7, Del., USA.

Fullmektig: Siv.ing. Erling Quande.

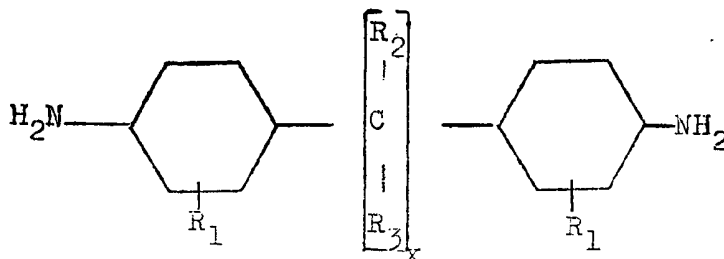
Fremgangsmåte ved fremstilling av polyamider.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte ved fremstilling av nyttige polyamider som er særlig egnet for støpning, ekstrudering og spinning av filamenter og fibre.

Bis-para-aminocyclohexyl-methan (PACM) er beskrevet i U.S. patent nr. 2 494 563. Polymer fremstilt ved omsetning av PACM og dodecandisyre er også kjent fra belgisk patent nr. 646 680.

Foreliggende oppfinnelse angår en frem-

gangsmåte ved fremstilling av et polyamid med molekylvekt over 10 000, fortrinnsvis 17 000, til spinning av fibre og dannelsen av formlegemer, ifølge hvilken praktisk talt ekvivalente mengder av dodecandisyre og et alifatisk diamin eller minst ett amiddannende derivat av diaminet og dodecandisyren omsettes, og det karakteristiske trekk ved fremgangsmåten er at det diamin som anvendes har formelen:



hvor x er 1, 2 eller 3 og R_1 , R_2 og R_3 er hydrogen eller methyl, idet når $x = 1$, er minst en av substituentene R_1 , R_2 eller R_3 methyl, og når $x = 3$,

er R_2 og R_3 hydrogen, og R_1 er hydrogen eller methyl i 2,2'- eller 3,3'-stilling.

Typiske eksempler på disse polymerer er de som er angitt i følgende tabell.

x	R_1	R_2	R_3	Navn
1	H	CH ₃	CH ₃	2,2-bis-(4-aminocyclohexyl)-propan
1	CH ₃	H	H	bis-(4-amino-2-methylcyclohexyl)-methan
1	CH ₃	H	H	bis-(4-amino-3-methylcyclohexyl)-methan
1	CH ₃	CH ₃	CH ₃	2,2-bis-(4-amino-2-methylcyclohexyl)-propan
1	CH ₃	CH ₃	CH ₃	2,2-bis-(4-amino-3-methylcyclohexyl)-propan
2	H	H	H	1,1-bis-(4-aminocyclohexyl)-ethan
2	H	H	CH ₃	2,3-bis-(4-aminocyclohexyl)-butan
2	H	CH ₃	CH ₃	2,3-bis-(4-aminocyclohexyl)-2,3-dimethylbutan
2	CH ₃	H	CH ₃	2,3-bis-(4-amino-2-methylcyclohexyl)-butan
2	CH ₃	H	CH ₃	2,3-bis-(4-amino-3-methylcyclohexyl)-butan
2	CH ₃	CH ₃	CH ₃	2,3-bis-(4-amino-2-methylcyclohexyl)-2,3-dimethylbutan
2	CH ₃	CH ₃	CH ₃	2,3-bis-(4-amino-3-methylcyclohexyl)-2,3-dimethylbutan
3	H	H	H	1,3-bis-(4-aminocyclohexyl)-propan
3	CH ₃	H	H	1,3-bis-(4-amino-2-methylcyclohexyl)-propan
3	CH ₃	H	H	1,3-bis-(4-amino-3-methylcyclohexyl)-propan

Praktisk talt ekvivalente mengder betyr ikke mere enn 4 prosent av overskudd av en av reaktantene.

Mindre mengder copolymerer kan også inkluderes i reaksjonsproduktet. Eksempelvis kan 5 molprocent copolymer innhold tolereres i sluttproduktet uten noe merkbart tap av styrkeegenskaper.

Filamenter og fibre av polymerer fremstilt ifølge oppfinnelsen har utmerket returarbeid etter strekk (work recovery (WR)) så vel våt som tørr, lav tetthet, høy dekkevne, meget høy vaskfiksingsgjenvinningsvinkel (wash-set recovery angle (WSRA)) og høy dimensjonal stabilitet, særlig ved høy fuktighet. Filamenter av disse polymerer har høy retur etter strekk (tensile strain recovery (TSR)). Disse filamenter og fibre har lav vekst og siging ved anvendelsestemperaturer for bildekk og er egnet for anvendelse som cord i dekker. Spesielt gode fiberegenskaper fås med en polymer med et tt-stereoisomerinnhold av minst ca. 70 %.

I formede artikler og filmer viser disse polymerer på lignende måte en meget ønskelig grad av seighet, motstandsdyktighet mot fuktighet, dimensjonal stabilitet og overensstemmelse med formdimensjoner, gjennomskiktighet, motstandsdyktighet mot organiske oppløsningsmidler og motstandsdyktighet mot tretthet og siging. Formede artikler får spesielt gode egenskaper dersom tt-stereoisomerinnholdet er 30–70 %.

Under fremstillingen av polymeren anvendes praktisk talt ekvivalente mengder av diamin- og disyrereaktantene for å få en polymer med den ønskede molvekt. Polymerisasjonen kan utføres ved en temperatur på minst 240° C, fortrinnsvis minst 300° C og ved overtrykk. De siste trinn i polymerisasjonen kan utføres under vakuum, og omrøring anvendes for å få høymolekylære polymerer.

Forsøksresultater for retur etter strekk (TSR) og WSRA er angitt i eksemplene nedenfor.

TSR er en egenskap hos garn eller filamenter som viser anvendbarheten av garnet eller filamentet til «Wash-wear»-tøyer. I alminnelighet betraktes en TSR-verdi på 40 prosent for å være minimum for godtagbar «wash-wear»-virkning. Høyere verdier er endog mere ønskelig.

Måling av TSR utføres ved å montere en 25 cm prøve i garnklemmene på en Instron Tensile tester, neddykke prøven i vann av 40° C i 2 minutter og derpå strekke til en av de foreskrevne forlengelser (0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 3,0 %) hvor klemmeavstanden opprettholdes i ytterligere 2 minutter. Neddykningskaret fjernes så fra prøven og spenningen senkes til 0,042 g/den, og opprettholdes i ytterligere 2 minutter. Instronklemmene bringes så tilbake til sin opprinnelige avstand og økningen i garn-slakk måles. Forskjellen mellom mengden av forlengelse som garnet har fått og mengden av slakk som forblir etterat det tar seg igjen, er en indikasjon på den tilbakedannelse som oppnåes ved den spesielle forlengelse. En ny prøve anvendes for hver forlengelse. De angitte verdier er gjennomsnitt av flere bestemmelser.

Returen er avsatt mot forlengelse og arealet under kurven integreres, idet arealet indikerer den gjennomsnittlige tilbakedannelsesverdi ved 0,042 g/den spenning. Sluttverdien angitt i tabellene er gjennomsnittet av bestemmelser for 5 forskjellige forlengelser. Spenningen på 0,042 g/den er valgt for å etterligne virkningen av fiberfriksjon i et tøy.

Da moderne syntetiske tøyer overflatebehandles og varmefikseres på konvensjonelt vis, utføres målinger av fiberegenskaper såsom TSR på fibre som er avkokt i garnhesper ved 4 mg/denier spenning, tørret og underkastet en tørrvarmebehandling i ett minutt ved 180° C, idet der tillates bare 2 prosent krympning. Disse betingelser gir en tilstrekkelig bedømmelse av den

reaksjon som kan ventes når tøyene underkastes standard varmfikseringsbehandling.

Returarbeidet etter strekk (WR) av en fiber underkastet strekking er nyttig til å karakterisere dens spenstighet. Returarbeidet etter strekk ved 3 og 5 prosent forlengelse anvendes her.

Vask-fikseringsgjenvinningsvinkel-(WSRA)-prøven er en annen måte å forutsi «wash-wear»-tøyprestasjonen. I denne prøve våtes enkle filamentprøver i varmt vann og tørres ved værelsetemperatur og lav fuktighet mens de deformeres under belastning. Prøvene får så lov til å ta seg igjen, og graden av tilbakedannelse måles. I den virkelige prøve bøyes prøven 360° rundt en 0,625 mm dor og belastes til 0,05 g/den. Den belastede fiber neddykkes i to minutter i et 0,15 prosent vandig husholdningsvaskemiddel ved 60° C. Prøven, fremdeles under belastning, renses i 0,5 minutter i kaldt vann, tørres i 50 minutter ved 55 prosent relativ fuktighet og værelsetemperatur hvoretter den skjæres løs og får lov til å ta seg igjen over natten uten belastning ved 55 prosent relativ fuktighet, hvoretter gjenvinningsvinkelen måles. For øyeblikket tilgjengelig 6—6 nylon har en gjenvinningsvinkel på ca. 170°.

De følgende eksempler hvor prosentene er

angitt i vekt, hvor annet ikke spesielt er angitt, belyser oppfinnelsen.

Eksempel 1:

En polymer fremstilles i en autoklav inneholdende 50 deler vann og 50 deler av saltet av 2,2-bis-(4-aminocyclohexyl)-propan og dodecandisyre. Saltet har et trans-trans-stereoisomerinnhold på 67 prosent. Saltet ble polymerisert i en atmosfærisk polymerisator ved oppvarmning i en time ved 330° C under et trykk på 1 atmosfære nitrogen og i 10 minutter ved 300° C under vakuum. Den inherente viskositet er 1,1. Polymeren ekstruderes så og skjæres til spon. Polymeren smeltes og filamenter ekstruderes ved en temperatur på 315° C gjennom en spinnedyse. Garnet trekkes så 4,2 ganger sin ekstruderte lengde over en dor ved en temperatur på 80° C og en varmeplate på 165° C.

Etter skuring i 15 minutter under kokning, ved 4 mg/den spenning, varmfikseres garnet i ett minutt ved 180° C idet der tillates maksimalt 2 prosent krympning. Det underkastes så returarbeidsforsøk med de resultater som er vist i tabellen:

Tabell 1.

Prøve	% tt	% returarbeide etter strekk		% TSR
		Tørr-3 %	Våt-5 %	
A	67	82	52	52

Eksempel 2:

En polymer fremstilles ved oppvarmning i forseglede rør av 1,2-bis-(4-aminocyclohexyl)-ethan (forkortet PACE) med en ekvivalent mengde dodecandisyre i to timer ved 300° C under autogen trykk. Diaminet inneholder 40 prosent av tt-isomeren. Røret åpnes i en nitrogenatmosfære idet trykket reduseres til atmosfæretrykk og oppvarmningen forsettes i to timer

ved 325° C, etterfulgt av ferdigbehandling under vakuum i en time. Polymeren har en inherentviskositet på 1,07 i m-cresoloppløsningsmiddel. Polymeren ekstruderes ved en temperatur på 320° C, det således dannede garn trekkes 4,2 ganger over en 105° C varm dor og 185° C varm plate etterhverandre. Garnet har en strekkfasthet på 3,3 g/den, en forlengelse på 19 prosent og en be-gynnelsesmodul på 42 g/den.

Garnet kokes opp og varmfikseres.

Tabell 2.

tt-innhold, %	40	30	50
returarbeide etter strekk, 3 %, tørr	61	60	60
returarbeide etter strekk, 5 %, tørr	50	37	42
TSR	40		
WSRA	258		

Eksempel 3:

En polymer fremstilles ved å oppvarme sammen ekvivalente mengder bis-(4-amino-3-methylcyclohexyl)-methan (72 prosent tt-isomerer) og dodecandisyre. Polymeren har et smeltepunkt på 215° C, og en molvekt på 7900. Den ekstruderes til et kontinuerlig filamentgarn ved en temperatur på 295° C. Returarbeidet etter strekk (3 %, tørr) av det utkokte, varmfiksede trukne garn er 79 prosent.

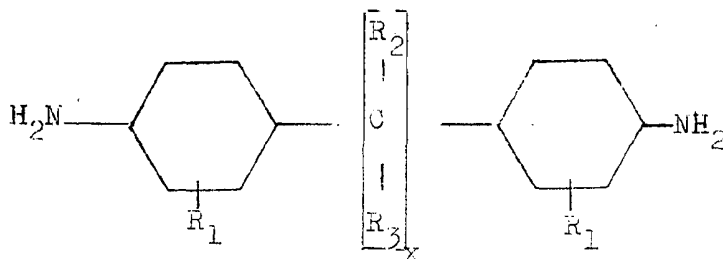
Prøven gjentas under anvendelse av diamin med 100 prosent tt-isomerer. Polymeren fremstilles i et lukket rør ved oppvarmning av saltet i to timer ved 270° C, derpå under 1 atm nitrogen i 1,5 timer ved 305° C og derpå i 0,5 time under vakuum ved 305° C. Polymeren ekstruderes

til garn ved 323° C, og trekkes så 3,7 ganger over en varm dor ved 95° C og en varm plate ved 150° C. Garnet kokes opp og varmfikseres ved 180° C ifølge standard fremgangsmåte. Garnet har et returarbeide etter strekk (3 %) på 75 prosent tørr og 71 prosent våt ved 40° C, hvilket viser en uvanlig ufølsomhet overfor fuktighet. Modulus-oppretholdelsen i den varme, våte tilstand er også usedvanlig. TSR er 59 prosent.

Patentkrav:

1. Fremgangsmåte ved fremstilling av et polyamid med molekylvekt over 10 000, fortrinnsvis over 17 000, til spinning av fibre og dannelsen av formlegemer, ifølge hvilken praktisk talt ekvivalente mengder av dodecandisyre og et ali-

fatisk diamin eller minst et amiddannende derivat av diaminet og dodecandisyren omsettes, karakterisert ved at det diamin som anvendes har formelen:



hvor x er 1, 2 eller 3 og R_1 , R_2 og R_3 er hydrogen eller methyl idet når $x = 1$, er minst en av substituentene R_1 , R_2 eller R_3 methyl, og når $x = 3$, er R_2 og R_3 hydrogen, og R_1 er hydrogen eller methyl i 2,2'- eller 3,3'-stilling.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, karakterisert ved at der anvendes et diamin hvor R_1 er symmetrisk anbrakt i begge ringer i 2,2'- eller 3,3'-stilling.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, ka-

rakterisert ved at der som diamin anvendes 2,2-bis-(4-aminocyclohexyl)-propan, bis-(4-amino-3-methylcyclohexyl)-methan, 1,2-bis-(4-aminocyclohexyl)-ethan eller bis-(4-amino-2-methylcyclohexyl)-methan.

Anførte publikasjoner:

Fransk patent nr. 929 409.

Tysk patent nr. 888 767.