

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

49083

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 15.IX.1962 (P 99 667)

Pierwszeństwo: 27.IX.1961 Szwajcaria

Opublikowano: 29.III.1965

Kl. ~~39b, 22/04~~

39 b⁵, 20/12

MKP G 005

UKD

Twórca wynalazku: Hans Waltersperger

Właściciel patentu: Inventa A. G. für Forschung und Patentverwertung,
Zurich (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania polikaprolaktamu nadające się do przetwarzania na wyroby o równomiernej strukturze drobnokrystalicznej

1

Jak wiadomo, właściwości wyrobów poliamidowych, takie jak odporność na ścieranie, na gorącą wodę, na wpływy atmosferyczne, trwałość kształtu, bardzo małe wewnętrzne naprężenia oraz twardość powierzchniowa zależą od budowy krystalicznej tworzywa sztucznego. Na ogół te własności są tym lepsze, im tworzywo jest bardziej jednorodne i drobnokrystaliczne. Na jednorodność i drobnokrystaliczność wpływa struktura krystaliczna, to znaczy poliamid jest tym bardziej drobnokrystaliczny i jednorodny, im drobniejsze i prawidłowsze są poszczególne kryształy.

Badania mikroskopowe przeprowadzone przy pomocy spolaryzowanego światła wykazały, że można uzyskać zupełnie drobnokrystaliczną sferolityczną budowę, jeżeli poliamid studzi się po stopieniu bardzo wolno. Wolne studzenie jest jednak nieekonomiczne przy przetwarzaniu wtryskowym oraz odlewaniu w formach, ponieważ zmniejsza przepustowość form. Na te okoliczności należy zwrócić uwagę, jako na czynnik podrażający produkcję, przede wszystkim przy masowej produkcji wyrobów wtryskowych lub odlewanych.

Szybkie ostudzenie poliamidu ciekłego z wytopu zawsze daje wynik ujemny, o ile nie przedsięwzięcie się szczególnych środków. Wytop krystalizuje niejednokrotnie tak, że tworzywo jest nieregularnie pocięte smugami, mniejszymi lub większymi sferolitami. Na powierzchni występują wskutek przehłodzenia strefy bezpostaciowe.

2

Dotychczas znane są różne metody umożliwiające szybkie ochłodzenie wytopu, a pozwalające uniknąć wspomnianych wad. Na przykład dodawano do poliamidu alkiłowane fenole w ilości 0,1 — 10% (zgłoszenie patentowe Niemieckiej Republiki Federalnej nr 1 052 679) albo niewielkie ilości drobnosproszkowanego poliamidu, rozpuszczającego się jedynie w małym stopniu w roztopionej masie lub tylko pęczniącego a topliwego w wysokiej temperaturze (zgłoszenie patentowe Niemieckiej Republiki Federalnej nr 1 052 112).

Według innego sposobu (zgłoszenie patentowe Niemieckiej Republiki Federalnej nr 1 061 063 można z korzyścią wpływać na strukturę wyrobów poliamidowych przez dodanie do roztopionego poliamidu stałych substancji tworzących zarodki krystalizacyjne. Taki poliamid chłodzi się w zwykły sposób. Podobny sposób opisano w opisie patentowym Niemieckiej Republiki Demokratycznej nr 19 811, według którego do ulepszanej masy dodaje się w jakimkolwiek stadium jej produkcji drobnosproszkowane substancje w ilościach 0,05 — 0,5%, które zachowują drobnokrystaliczną strukturę.

Wiadomo również (zgłoszenie patentowe Niemieckiej Republiki Federalnej nr 1 015 596), że na wytwarzanie się sferolitywej struktury przy szybkim chłodzeniu roztopionej masy poliamidowej korzystnie wpływa przetrzymywanie ziarnistego poliamidu w temperaturze powyżej 80°C, ale poni-

zej punktu topnienia i w atmosferze zawierającej tlen. Przez to wytwarza się na powierzchni wyrobów poliamidowych cienka warstwa tlenku, która przy roztopieniu poliamidu działa jako akcelerator krystalizacji. W gruncie rzeczy również i w tym przypadku ma miejsce domieszanie obcej substancji, która zresztą przy przerobieniu poliamidu wytwarza się z niego samego. Przy stosowaniu tego procesu, trzeba się jednak liczyć z tym, że tworzywo żółknie

Przy wszystkich tych metodach wyprodukowanie jednolitego materiału napotyka na trudności, ponieważ trudne jest uzyskanie drobnoziarnistej substancji zaszczipowej o jednolitej wielkości ziarna, a zupełnie równomierne rozdzielanie dodawanej substancji zaszczipowej praktycznie jest niemożliwe i tym trudniejsze z powodu zjawiska adhezji, im mniejsze są poszczególne ziarna zaszczipowe.

Stwierdzono, że można wytwarzać polikaprolaktam zdolny do przetwarzania na wyroby o równomiernej strukturze drobnokrystalicznej, jeżeli przed polimeryzacją do roztworu wodnego kaprolaktamu wprowadza się roztwór wodny jednej lub kilku substancji, dających w wyniku reakcji chemicznej zachodzącej podczas polimeryzacji kaprolaktamu drobno sproszkowaną, nieorganiczną substancję stałą, nierozpuszczalną lub trudno rozpuszczalną w wodzie.

Sposób według wynalazku zapewnia równomierne rozprowadzenie substancji, dającej w wyniku reakcji drobnokrystaliczne zarodki krystalizacji, w całej masie poliamidu.

Do sposobu według wynalazku można zasadniczo stosować wszystkie substancje obojętne wobec kaprolaktamu i rozpuszczalne w kaprolaktamie lub w obojętnym wobec kaprolaktamu rozpuszczalniku, które rozkładają się w czasie polimeryzacji na stałe produkty drobnokrystaliczne lub wchodzą w reakcję wymiany z jakąś inną substancją, wytwarzając produkty stałe i drobnokrystaliczne.

Tak na przykład można otrzymać przez podgrzanie w obecności wody w samym laktamie z siarczanu glinowego i z siarczanu potasowo-glinowego drobnoziarnisty tlenek glinowy lub wodorotlenek glinowy, z chlorku magnezowego tlenek magnezu, a ze szkła wodnego tlenek krzemu. Z dwuchromianu potasowego, kwasu fluorokrzemowego i siarczanu etylu powstają w obecności chlorku barowego odpowiednie drobnoziarniste sole barowe BaCrO_4 , BaSiF_6 i BaSO_4 .

Jak to wynika z następujących przykładów, sposób według wynalazku znacznie poprawia jakość wyrobów poliamidowych, co wykazały badania pod mikroskopem polaryzacyjnym i pomiary wewnętrznych napięć.

Przykład I. 20 kg kaprolaktamu rozpuszcza się w 1,4–1,6 l wody; mieszaninę podgrzewa się zwolna stale mieszając. Skoro powstanie klarowny roztwór dodaje się, ciągle mieszając, 60 g 10%-owego kwasu octowego jako stabilizatora.

Następnie dodaje się do roztworu laktamu 65 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ w 200 ml wody. Z kolei mieszaninę polimeryzuje się w znany sposób w autoklawie przez ogrzanie do 250–260 °C pod ciśnieniem. Pod-

czas polimeryzacji uwodniony siarczan glinu w wysokiej temperaturze rozkłada się i $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ reaguje z wodą, tworząc nadzwyczaj drobnokrystaliczny $\text{Al}(\text{OH})_3$ lub Al_2O_3 w ilości 0,05% wagowo w stosunku do polikaprolaktamu. Uzyskany polimer wyciąga się na drut o grubości 1,5 mm, a następnie tnąc na drobne kawałki. Te kawałki po roztopieniu wtryskuje się do formy podgrzanej uprzednio do temperatury około 90 °C, otrzymując próbki kontrolne o wymiarach 100×100×1 mm. Próbki te wykazują korzystniejsze właściwości w porównaniu z próbkami, otrzymanymi z czystego kaprolaktamu, nie zawierającego tlenku glinu jako substancji tworzącej zarodki krystalizacyjne.

Materiał	Rozrzut kąta rozwarcia*)	Wielkość sferolitów (w mikronach)
Czysty polikaprolaktam	2,5°–3°	100
Polikaprolaktam wyprodukowany według wynalazku	1°–2°	5–10

*) kąt rozwarcia określa się przez nacięcie płytki kontrolnej od środka do jednego rogu i płaskie ściśnięcie jej w temperaturze 80 °C.

Przykład II. 20 kg kaprolaktamu rozpuszcza się w 1,4–1,6 l wody; mieszaninę podgrzewa się zwolna, stale mieszając. Skoro powstanie klarowny roztwór, dodaje się, ciągle mieszając, 60 g 10%-owego kwasu octowego jako stabilizatora. Następnie dodaje się do roztworu laktamu 130 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ w 200 ml wody. Z kolei mieszaninę polimeryzuje się w znany sposób w autoklawie przez ogrzanie do 250–260 °C pod ciśnieniem. Podczas polimeryzacji uwodniony siarczan glinu w wysokiej temperaturze rozkłada się i $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ reaguje z wodą, tworząc nadzwyczaj drobnokrystaliczny $\text{Al}(\text{OH})_3$ lub Al_2O_3 w ilości 0,1% wagowo w stosunku do polikaprolaktamu. Uzyskany polimer wyciąga się na drut o grubości 1,5 mm, a następnie tnąc na drobne kawałki. Te kawałki wtryskuje się po roztopieniu do formy podgrzanej uprzednio do temperatury około 90 °C, otrzymując próbki kontrolne o wymiarach 100×100×1 mm. Próbki te wykazują korzystniejsze właściwości w porównaniu z próbkami, otrzymanymi z czystego kaprolaktamu nie zawierającego tlenku glinu jako substancji tworzącej zarodki krystalizacyjne.

Materiał	Rozrzut kąta rozwarcia*)	Wielkość sferolitów (w mikronach)
Czysty polikaprolaktam	2,5°–3°	około 100
Polikaprolaktam wyprodukowany według wynalazku	1°–2°	5–10

*) kąt rozwarcia określa się przez nacięcie płytki kontrolnej od środka do jednego rogu i płaskie ściśnięcie jej w temperaturze 80 °C.

Przykład III. 20 kg kaprolaktamu rozpuszcza się w 1,4–1,6 l wody; mieszaninę podgrzewa się

z wolna, stale mieszając. Skoro powstanie klarowny roztwór dodaje się, ciągle mieszając, 60 g 10%-wego kwasu octowego jako stabilizatora.

Następnie dodaje się do roztworu laktamu 46,5 g $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ w 100 ml wody. Z kolei mieszaninę polimeryzuje się w znany sposób w autoklawie przez ogrzanie do 250–260 °C pod ciśnieniem. Podczas polimeryzacji uwodniony siarczan glinowo-potasowy rozkłada się $KAl(SO_4)_2$ reaguje z wodą, tworząc nadzwyczaj drobnokrystaliczny $Al(OH)_3$ lub Al_2O_3 w ilości 0,05% wagowo w stosunku do polikaprolaktamu.

Uzyskany polimer wyciąga się na drut o grubości 1,5 mm, a następnie tnie na drobne kawałki. Te kawałki po roztopieniu wtryskuje się do formy podgrzanej uprzednio do temperatury około 90 °C otrzymując próbki kontrolne o wymiarach 100×100×1 mm.

Próbki te wykazują korzystniejsze właściwości w porównaniu z próbkami, otrzymanymi z czystego kaprolaktamu nie zawierającego tlenku glinu jako substancji tworzącej zarodki krystalizacyjne.

Materiał	Rozrzut kąta rozwarcia*)	Wielkość sferolitów (w mikronach)
Czysty polikaprolaktam	2,5°–3°	100
Polikaprolaktam wyprodukowany według wynalazku	1°–2°	5–10

*) kąt rozwarcia określa się przez nacięcie płytki kontrolnej od środka do jednego rogu i płaskie ściśnięcie jej w temperaturze 80 °C.

Przykład IV. 20 kg kaprolaktamu rozpuszcza się w 1,4–1,6 l wody, mieszaninę podgrzewa się z wolna stale mieszając. Skoro tylko powstanie klarowny roztwór, dodaje się, ciągle mieszając, 60 g 10%-wego kwasu octowego jako stabilizatora.

Następnie dodaje się do roztworu laktamu 93 g $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ w 200 ml wody. Z kolei mieszaninę polimeryzuje się w znany sposób w autoklawie przez ogrzanie do 250–260 °C pod ciśnieniem. Podczas polimeryzacji uwodniony siarczan glinowo-potasowy rozkłada się i $KAl(SO_4)_2$ reaguje z wodą tworząc nadzwyczaj drobnokrystaliczny $Al(OH)_3$ lub Al_2O_3 w ilości 0,1% wagowo w stosunku do polikaprolaktamu. Uzyskany polimer wyciąga się na drut o grubości 1,5 mm, a następnie tnie na drobne kawałki. Te kawałki po roztopieniu wtryskuje się do formy podgrzanej uprzednio do temperatury około 90 °C otrzymując próbki kontrolne o wymiarach 100×100×1 mm. Próbki te wykazują korzystniejsze właściwości w porównaniu z próbkami

Materiał	Rozrzut kąta rozwarcia*)	Wielkość sferolitów (w mikronach)
Czysty polikaprolaktam	2,5°–3°	100
Polikaprolaktam wyprodukowany według wynalazku	1°–2°	5–10

*) kąt rozwarcia określa się przez nacięcie płytki kontrolnej od środka do jednego rogu i płaskie ściśnięcie jej w temperaturze 80 °C.

mi, otrzymanymi z czystego kaprolaktamu, nie zawierającego tlenku glinu jako substancji tworzącej zarodki krystalizacyjne.

Przykład V. 20 kg kaprolaktamu rozpuszcza się w 1,4–1,6 l wody, mieszaninę podgrzewa się z wolna stale mieszając. Skoro powstanie klarowny roztwór, dodaje się, ciągle mieszając, 60 g 10%-wego kwasu octowego jako stabilizatora. Następnie dodaje się do roztworu laktamu 50,4 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ w wodzie. Z kolei mieszaninę polimeryzuje się w znany sposób w autoklawie przez ogrzanie do 250–260 °C pod ciśnieniem. Podczas polimeryzacji $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ rozkłada się i $MgCl_2$ reaguje z wodą, tworząc nadzwyczaj drobnokrystaliczny $Mg(OH)_2$ lub MgO w ilości 0,05% wagowo w stosunku do polikaprolaktamu. Uzyskany polimer wyciąga się na drut o grubości 1,5 mm, a następnie tnie na drobne kawałki. Te kawałki po roztopieniu wtryskuje się do formy podgrzanej uprzednio do temperatury około 90 °C otrzymując próbki kontrolne o wymiarach 100×100×1 mm. Próbki te wykazują korzystniejsze właściwości w porównaniu z próbkami, otrzymanymi z czystego kaprolaktamu, nie zawierającego MgO jako substancji tworzącej zarodki krystalizacyjne.

Materiał	Rozrzut kąta rozwarcia*)	Wielkość sferolitów (w mikronach)
Czysty polikaprolaktam	2,5°–3°	100
Polikaprolaktam wyprodukowany według wynalazku	1°–2°	5–10

*) kąt rozwarcia określa się przez nacięcie płytki kontrolnej od środka do jednego rogu i płaskie ściśnięcie jej w temperaturze 80 °C.

Przykład VI. 20 kg kaprolaktamu rozpuszcza się w 1,4–1,6 l wody, mieszaninę podgrzewa się z wolna, stale mieszając. Skoro powstanie klarowny roztwór, dodaje się, ciągle mieszając, 60 g 10%-wego kwasu octowego jako stabilizatora. Następnie dodaje się do roztworu laktamu 100,8 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ w wodzie. Z kolei mieszaninę polimeryzuje się w znany sposób w autoklawie przez ogrzanie do 250–260 °C pod ciśnieniem. Podczas polimeryzacji $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ rozkłada się i $MgCl_2$ reaguje z wodą, tworząc nadzwyczaj drobnokrystaliczny $Mg(OH)_2$ lub MgO , w ilości 0,1% wagowo w stosunku do polikaprolaktamu. Uzyskany polimer wyciąga się na drut o grubości 1,5 mm, a następnie tnie na drobne kawałki.

Te kawałki po roztopieniu wtryskuje się do formy

Materiał	Rozrzut kąta rozwarcia*)	Wielkość sferolitów (w mikronach)
Czysty polikaprolaktam	2,5°–3°	100
Polikaprolaktam wyprodukowany według wynalazku	1°–2°	5–10

*) kąt rozwarcia określa się przez nacięcie płytki kontrolnej od środka do jednego rogu i płaskie ściśnięcie jej w temperaturze 80 °C.

my podgrzanej uprzednio do temperatury około 90 °C otrzymując próbki kontrolne o wymiarach 100 × 100 × 1 mm. Próbki te wykazują korzystniejsze właściwości w porównaniu z próbkami, otrzymanymi z czystego kaprolaktamu, nie zawierającego MgO jako substancji tworzącej zarodki krystalizacyjne.

Przykład VII. 20 kg kaprolaktamu rozpuszcza się w 1,4–1,6 l wody, mieszaninę podgrzewa się zwolna, stale mieszając. Skoro powstanie klarowny roztwór, dodaje się, ciągle mieszając, 60 g 10%-owego kwasu octowego jako stabilizatora.

Następnie dodaje się do roztworu laktamu 50 g szkła wodnego (40%-ego) w wodzie. Z kolei mieszaninę polimeryzuje się w znany sposób w autoklawie przez ogrzanie do 250–260 °C pod ciśnieniem. Podczas polimeryzacji szkło wodne w wysokiej temperaturze rozkłada się i reaguje z wodą, tworząc nadzwyczaj drobnokrystaliczny $\text{Si}(\text{OH})_2$ lub SiO_2 , w ilości 0,5% wagowo w stosunku do polikaprolaktamu. Uzyskany polimer wyciąga się na drut o grubości 1,5 mm, a następnie tnie na drobne kawałki. Te kawałki po roztopieniu wtryskuje się do formy podgrzanej uprzednio do temperatury około 90 °C otrzymując próbki kontrolne o wymiarach 100 × 100 × 1 mm. Próbki te wykazują korzystniejsze właściwości w porównaniu z próbkami, otrzymanymi z czystego kaprolaktamu, nie zawierającego SiO_2 jako substancji tworzącej zarodki krystalizacyjne.

Materiał	Rozrzut kąta rozwarcia*)	Wielkość sferolitów (w mikronach)
Czysty polikaprolaktam Polikaprolaktam wyprodukowany według wynalazku	2,5°–3°	100
	1°–2°	5–10

*) kąt rozwarcia określa się przez nacięcie płytki kontrolnej od środka do jednego rogu i płaskie ściśnięcie jej w temperaturze 80 °C.

Przykład VIII. 20 kg kaprolaktamu rozpuszcza się w 1,4–1,6 l wody, mieszaninę podgrzewa się zwolna, stale mieszając. Skoro powstanie klarowny roztwór, dodaje się, ciągle mieszając, 60 g 10%-owego kwasu octowego jako stabilizatora. Następnie dodaje się do roztworu laktamu 100 g szkła wodnego (40%-owego) w wodzie. Z kolei mieszaninę polimeryzuje się w znany sposób w autoklawie przez ogrzanie do 250–260 °C pod ciśnieniem.

Podczas polimeryzacji szkło wodne w wysokiej temperaturze rozkłada się i reaguje z wodą, tworząc nadzwyczaj drobnokrystaliczny $\text{Si}(\text{OH})_2$ lub SiO_2 , w ilości 0,1% wagowo w stosunku do polikaprolaktamu. Uzyskany polimer wyciąga się na drut o grubości 1,5 mm, a następnie tnie na drobne kawałki. Te kawałki po roztopieniu wtryskuje się do formy podgrzanej uprzednio do temperatury około 90 °C otrzymując próbki kontrolne o wymiarach 100 × 100 × 1 mm. Próbki te wykazują korzystniejsze właściwości w porównaniu z próbkami, otrzymanymi z czystego kaprolaktamu, nie zawierającego SiO_2 jako substancji tworzącej zarodki krystalizacyjne.

Materiał	Rozrzut kąta rozwarcia*)	Wielkość sferolitów (w mikronach)
Czysty polikaprolaktam Polikaprolaktam wyprodukowany według wynalazku	2,5°–3°	100
	1°–2°	5–10

*) kąt rozwarcia określa się przez nacięcie płytki kontrolnej od środka do jednego rogu i płaskie ściśnięcie jej w temperaturze 80 °C.

Przykład IX. 20 kg kaprolaktamu rozpuszcza się w 1,4–1,6 l wody, mieszaninę podgrzewa się zwolna, stale mieszając. Skoro powstanie klarowny roztwór, dodaje się, ciągle mieszając, 60 g 10%-owego kwasu octowego jako stabilizatora.

Następnie dodaje się do roztworu laktamu 5,8 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ w 100 ml wody i 9,7 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ w 100 ml wody. Z kolei mieszaninę polimeryzuje się w znany sposób przez ogrzanie w autoklawie do 250–260 °C pod ciśnieniem. Podczas polimeryzacji $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ reaguje z BaCl_2 , tworząc nadzwyczaj drobnokrystaliczny BaCrO_4 w ilości 0,05% wagowo w stosunku do polikaprolaktamu. Uzyskany polimer wyciąga się na drut o grubości 1,5 mm, a następnie tnie na drobne kawałki. Te kawałki po roztopieniu wtryskuje się do formy podgrzanej uprzednio do temperatury 90 °C otrzymując próbki kontrolne o wymiarach 100 × 100 × 1 mm. Próbki te wykazują korzystniejsze właściwości w porównaniu z próbkami, otrzymanymi z czystego kaprolaktamu nie zawierającego BaCrO_4 jako substancji tworzącej zarodki krystalizacyjne.

Materiał	Rozrzut kąta rozwarcia*)	Wielkość sferolitów (w mikronach)
Czysty polikaprolaktam Polikaprolaktam wyprodukowany według wynalazku	2,5°–3°	100
	1°	1–3

*) kąt rozwarcia określa się przez nacięcie płytki kontrolnej od środka do jednego rogu i płaskie ściśnięcie jej w temperaturze 80 °C.

Przykład X. 20 kg kaprolaktamu rozpuszcza się w 1,4–1,6 l wody, mieszaninę podgrzewa się, stale mieszając zwolna. Skoro powstanie klarowny roztwór, dodaje się, ciągle mieszając, 60 g 10%-owego kwasu octowego jako stabilizatora. Następnie dodaje się do roztworu laktamu

11,6 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ w 100 ml wody i

19,6 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ w 100 ml wody.

Z kolei mieszaninę polimeryzuje się w znany sposób przez ogrzanie w autoklawie do 250–260 °C pod ciśnieniem. Podczas polimeryzacji $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ reaguje z BaCl_2 , tworząc nadzwyczaj drobnokrystaliczny BaCrO_4 w ilości 0,1 wagowo w stosunku do polikaprolaktamu. Uzyskany polimer wyciąga się na drut o grubości 1,5 mm, a następnie tnie na drobne kawałki. Te kawałki po roztopieniu wtryskuje się do formy podgrzanej uprzednio do temperatury 90 °C otrzymując próbki kontrolne o wymiarach 100 × 100 × 1 mm. Próbki te wykazują

korzystniejsze właściwości w porównaniu z próbkami otrzymanymi z czystego kaprolaktamu nie zawierającego BaCrO_4 jako substancji, tworzącej zarodki krystalizacyjne.

Materiał	Rozrzut kąta rozwarcia*)	Wielkość sferolitów (w mikronach)
Czysty polikaprolaktam	2,5°—3°	100
Polikaprolaktam wyprodukowany według wynalazku	1°	1—3

*) kąt rozwarcia określa się przez nacięcie płytki kontrolnej od środka do jednego rogu i płaskie ściśnięcie jej w temperaturze 80 °C.

Przykład XI. 20 kg kaprolaktamu rozpuszcza się w 1,4—1,6 l wody, mieszaninę podgrzewa się, stale mieszając zwolna. Skoro powstanie klarowny roztwór, dodaje się, ciągle mieszając, 60 g 10%-owego kwasu octowego jako stabilizatora. Następnie dodaje się do roztworu laktamu

19,3 g H_2SiF_6 (28%-owego) w 100 ml wody i
8,8 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ w 100 ml wody.

Z kolei mieszaninę polimeryzuje się w znany sposób przez ogrzanie w autoklawie do 250—260 °C pod ciśnieniem.

Podczas polimeryzacji BaCl_2 reaguje z H_2SiF_6 , tworząc nadzwyczaj drobnokrystaliczny BaSiF_6 , w ilości 0,05% wagowo w stosunku do polikaprolaktamu. Uzyskany polimer wyciąga się na drut o grubości 1,5 mm, a następnie tnie na drobne kawałki. Te kawałki po roztopieniu wtryskuje się do formy podgrzanej uprzednio do temperatury 90 °C otrzymując próbki kontrolne o wymiarach $100 \times 100 \times 1$ mm. Próbki te wykazują korzystniejsze właściwości w porównaniu z próbkami, otrzymanymi z czystego kaprolaktamu nie zawierającego BaSiF_6 jako substancji tworzącej zarodki krystalizacyjne.

Materiał	Rozrzut kąta rozwarcia*)	Wielkość sferolitów (w mikronach)
Czysty polikaprolaktam	2,5°—3°	100
Polikaprolaktam wyprodukowany według wynalazku	1°	1—3

*) kąt rozwarcia określa się przez nacięcie płytki kontrolnej od środka do jednego rogu i płaskie ściśnięcie jej

Przykład XII. 20 kg kaprolaktamu rozpuszcza się w 1,4—1,6 l wody, mieszaninę podgrzewa się, stale mieszając zwolna. Skoro powstanie klarowny roztwór, dodaje się, ciągle mieszając, 60 g 10%-owego kwasu octowego jako stabilizatora. Następnie dodaje się do roztworu laktamu

38,6 g H_2SiF_6 (28%-owego) w 100 ml wody i
17,6 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ w 100 ml wody.

Z kolei mieszaninę polimeryzuje się w znany sposób przez ogrzanie w autoklawie do 250—260 °C pod ciśnieniem.

Podczas polimeryzacji BaCl_2 reaguje z H_2SiF_6 , tworząc nadzwyczaj drobnokrystaliczny BaSiF_6 , w ilości 0,1% wagowo w stosunku do polikaprolaktamu. Uzyskany polimer wyciąga się na drut o grubości 1,5 mm, a następnie tnie na drobne kawałki. Te kawałki po roztopieniu wtryskuje się do formy podgrzanej uprzednio do temperatury 90 °C otrzymując próbki kontrolne o wymiarach $100 \times 100 \times 1$ mm. Próbki te wykazują korzystniejsze właściwości w porównaniu z próbkami, otrzymanymi z czystego kaprolaktamu nie zawierającego BaSiF_6 jako substancji tworzącej zarodki krystalizacyjne.

Materiał	Rozrzut kąta rozwarcia*)	Wielkość sferolitów (w mikronach)
Czysty polikaprolaktam	2,5°—3°	100
Polikaprolaktam wyprodukowany według wynalazku	1°	1—3

*) kąt rozwarcia określa się przez nacięcie płytki kontrolnej od środka do jednego rogu i płaskie ściśnięcie jej

Przykład XIII. 19 kg kaprolaktamu rozpuszcza się w 1,4—1,6 l wody, mieszaninę podgrzewa się, stale mieszając zwolna. Skoro powstanie klarowny roztwór, dodaje się, ciągle mieszając, 60 g 10%-owego kwasu octowego jako stabilizatora. Następnie dodaje się do roztworu laktamu

6,6 g $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$ rozpuszczone w 1000 g tego roztworu
i 10,5 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ w 100 ml wody.

Z kolei mieszaninę polimeryzuje się w znany sposób przez ogrzanie w autoklawie do 250—260 °C pod ciśnieniem.

Podczas polimeryzacji $(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{SO}_4$ reaguje z BaCl_2 , tworząc nadzwyczaj drobnokrystaliczny BaSO_4 , w ilości 0,05% wagowo w stosunku do polikaprolaktamu. Uzyskany polimer wyciąga się na drut o grubości 1,5 mm, a następnie tnie na drobne kawałki. Te kawałki po roztopieniu wtryskuje się do formy podgrzanej uprzednio do temperatury 90 °C otrzymując próbki kontrolne o wymiarach $100 \times 100 \times 1$ mm. Próbki te wykazują korzystniejsze właściwości w porównaniu z próbkami, otrzymanymi z czystego kaprolaktamu nie zawierającego BaSO_4 jako substancji tworzącej zarodki krystalizacyjne.

Materiał	Rozrzut kąta rozwarcia*)	Wielkość sferolitów (w mikronach)
Czysty polikaprolaktam	2,5°—3°	100
Polikaprolaktam wyprodukowany według wynalazku	0,5°—1°	1—3

*) kąt rozwarcia określa się przez nacięcie płytki kontrolnej od środka do jednego rogu i płaskie ściśnięcie jej

Przykład XIV. 19 kg kaprolaktamu rozpuszcza się w 1,4—1,6 l wody mieszaninę podgrzewa się, stale mieszając zwolna. Skoro powstanie kla-

rowny roztwór, dodaje się, ciągle mieszając, 60 g 10%-owego kwasu octowego jako stabilizatora. Następnie dodaje się do roztworu laktamu

13,2 g $(C_2H_5)_2SO_4$ rozpuszczone w 1000 g tego roztworu i 21,0 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ w 100 g wody.

Z kolei mieszaninę polimeryzuje się w znany sposób przez ogrzanie w autoklawie do 250–260 °C pod ciśnieniem. Podczas polimeryzacji $(C_2H_5)_2 \cdot SO_4$ reaguje z $BaCl_2$, tworząc nadzwyczaj drobnokrystaliczny $BaSO_4$, w ilości 0,10% wagowo w stosunku do polikaprolaktamu. Uzyskany polimer wyciąga się na drut o grubości 1,5 mm, a następnie tnie na drobne kawałki. Te kawałki po roztopieniu wtryskuje się do formy podgrzanej uprzednio do temperatury 90 °C otrzymując próbki kontrolne o wymiarach 100 × 100 × 1 mm. Próbki te wykazują korzystniejsze właściwości w porównaniu z próbkami, otrzymanymi z czystego kaprolaktamu nie zawierającego $BaSO_4$ jako substancji, tworzącej zarodki krystalizacyjne.

Materiał	Rozrzut kąta rozwarcia*)	Wielkość sferolitów (w mikronach)
Czysty polikaprolaktam	2,5°–3°	100
Polikaprolaktam wyprodukowany według wynalazku	0,5°–1°	1–3

*) kąt rozwarcia określa się przez nacięcie płytki kontrolnej od środka do jednego rogu i płaskie ściśnięcie jej

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania polikaprolaktamu nadającego się do przetwarzania na wyroby o równomiernej strukturze drobnokrystalicznej, przez wprowadzenie do polikaprolaktamu drobnosproszkowanej substancji stałej, tworzącej zarodki krystalizacyjne, **znamienny tym**, że przed polimeryzacją do roztworu wodnego kaprolaktamu

wprowadza się roztwór wodny jednej lub kilku substancji dających w wyniku reakcji chemicznej zachodzącej podczas polimeryzacji kaprolaktamu drobnosproszkowaną, nieorganiczną substancję stałą, nierozpuszczalną lub trudno rozpuszczalną w wodzie.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do roztworu kaprolaktamu wprowadza się roztwór wodny siarczanu glinowego w celu wytworzenia w mieszaninie reakcyjnej drobnosproszkowanego tlenku glinowego.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do roztworu kaprolaktamu wprowadza się roztwór wodny siarczanu potasowo-glinowego w celu wytworzenia w mieszaninie reakcyjnej tlenku glinowego.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do roztworu kaprolaktamu wprowadza się roztwór wodny chlorku magnezowego w celu wytworzenia w mieszaninie reakcyjnej tlenku magnezowego.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do roztworu kaprolaktamu wprowadza się roztwór wodny szkła wodnego w celu wytworzenia w mieszaninie reakcyjnej tlenku krzemowego.
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do roztworu kaprolaktamu wprowadza się roztwór wodny dwuchromianu potasowego i chlorku barowego w celu wytworzenia w mieszaninie reakcyjnej chromianu barowego.
7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do roztworu kaprolaktamu wprowadza się roztwór wodny kwasu fluorokrzemowego i chlorku baru w celu wytworzenia w mieszaninie reakcyjnej sześćfluorokrzemianu baru.
8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do roztworu kaprolaktamu wprowadza się roztwór wodny siarczanu etylu i chlorku barowego w celu wytworzenia w mieszaninie reakcyjnej siarczanu barowego.