

Patent dodatkowy
do patentu

Kl.

39 ~~48~~

65, 20/02

Zgłoszono: 26.VII.1965 (P 110 217)

Pierwszeństwo: 5.VIII.1964 Niemiecka
Republika
Federalna

MKP C 08 g

20/02

Opublikowano: 31.I.1970

UKD

Właściciel patentu: Chemische Werke Witten G.m.b.H., Witten/Ruhr
(Niemiecka Republika Federalna)

Sposób wytwarzania poliamidów alifatycznych lub cykloalifatycznych kwasów dwukarboksylowych w postaci drobnoziarnistej

1 Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania poliamidów alifatycznych lub cykloalifatycznych kwasów dwukarboksylowych w postaci drobnoziarnistej.

Poliamidy alifatycznych kwasów dwukarboksylowych otrzymuje się zwykle przez kondensację tych kwasów z dwuaminami w stanie stopionym w temperaturach około 270°C. Obok wolnych kwasów dwukarboksylowych do wytworzenia poliamidów nadają się również ich estry, przy czym decydujący stopień polikondensacji osiąga się również w stanie stopionym (Houben Weyl, tom 14/2, str. 139). Niedogodnością tego sposobu są reakcje rozkładu, które z powodu wysokiej temperatury procesu i trudności w wymianie ciepła towarzyszą polikondensacji.

Inną niedogodnością wytwarzania poliamidów w stopie jest konieczność rozdrabniania produktu. Poliamid przeznaczony do przeróbki na wtryskarkach musi być uprzednio zgranulowany w osobnym cyklu roboczym. Jeszcze bardziej kosztowna staje się obróbka wstępna, jeśli potrzebny jest sproszkowany poliamid, na przykład do spiekania fluidalnego lub sporządzania roztworów.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania poliamidów w postaci drobnoziarnistej, który pozwoliłby na uniknięcie tych niedogodności.

Stwierdzono, że można wytwarzać poliamidy alifatycznych lub cykloalifatycznych kwasów dwu-

2 karboksylowych w łatwej do przeróbki drobnoziarnistej postaci, przez reakcję dwuestrów tych kwasów i fenolu lub alkilofenoli z równoważnikowymi ilościami pierwszorzędowej alifatycznej lub aryloalifatycznej dwuaminy, w cieczy organicznej zachowującej się wobec poliamidu, jako nierozpuszczalnik, przy intensywnym mieszaniu, w temperaturze od 20 do 250°C, a następnie dalszą polikondensację bądź to w tej samej temperaturze, bądź też w temperaturze wyższej, jednakże leżącej poniżej zakresu temperatur topnienia utworzonego poliamidu.

Jeżeli powstające początkowo oligomeryczne amidy łatwo rozpuszczają się w wydzielającym się fenolu, i przy tym zlepiają się, wskazane jest prowadzenie procesu kondensacji dwustopniowo. W tym przypadku najpierw przeprowadza się reakcję polikondensacji w temperaturze poniżej 100°C, a następnie przez powolne podwyższanie temperatury osiąga się ostateczny stopień polikondensacji.

Dopuszczalna górna granica temperatury drugiego stopnia polikondensacji jest uwarunkowana dolną granicą zakresu temperatur topnienia poliamidu, gdyż w temperaturach leżących w pobliżu tej granicy cząstki poliamidu zlepiają się i nie można otrzymać produktu w postaci sproszkowanej. Określa się to łatwo drogą prób wstępnych.

Stopień polimeryzacji można zmieniać przez zmianę temperatury i czasu ogrzewania. Dla otrzy-

mania dobrych użytkowych właściwości poliamidów wymagany jest ciężar cząsteczkowy odpowiadający względnej lepkości roztworu 1,8.

Po ukończeniu polikondensacji wydziela się drobnoziarnisty poliamid z zawiesiny i przemywa go się łatwo lotnym rozpuszczalnikiem, na przykład metanolem. Następnie usuwa się z produktu pozostałe ślady zaadsorbowanych lotnych substancji. W tym celu produkt ogrzewa się ewentualnie z zastępowaniem próżni, w odpowiedniej aparaturze, na przykład w suszarce obrotowej.

W sposobie według wynalazku stosuje się estry dwuarylowe alifatycznych lub cykloalifatycznych kwasów dwukarboksylowych, jak na przykład kwasu szczawowego, adypinowego, sebacynowego, sześciowodorotereftalowego lub sześciowodorozftalowego.

Jako składniki duaminowe wchodzi w rachubę stosowane do wytwarzania poliamidów pierwszorzędowe alifatyczne lub aryloalifatyczne dwuaminy, na przykład sześciometylenodwuamina, ksyleneodwuamina itp.

Rozpuszczalnik odpowiedni do prowadzenia reakcji musi dobrze rozpuszczać wprowadzone reagenty (ester fenyłowy i dwuaminę), nie reagować z nimi i prócz tego nie powodować pęcznienia lub rozpuszczania powstałych poliamidów oraz musi całkowicie mieszać się z wydzielającymi się fenolami. Jako szczególnie odpowiednie stosuje się aromatyczne węglowodory takie jak benzen, ksylen, dwuetylobenzen i dodecylobenzen.

Okazało się, że jeżeli oligomeryczne amidy łatwo uwalniają się z fenolu, jak na przykład w przypadku pewnych cykloalifatycznych kwasów dwukarboksylowych, wówczas szczególnie korzystne jest przeprowadzenie kondensacji wstępnej we wrzącym benzynie, a następnie osiągnięcie wymaganej wyższej temperatury nie przez podwyższenie ciśnienia, to jest przez pracę w autoklawie, lecz drogą ciągłej wymiany benzenu na wyżej wrzący węglowodór.

Postępuje się przy tym w ten sposób, że zawieszinę wstępnego kondensatu ogrzewa się stopniowo do wyższej temperatury i w miarę oddestylowywania użytego pierwotnie rozpuszczalnika dodaje się nowy wyżej wrzący. Nie ma przy tym potrzeby ograniczania się tylko do węglowodorów aromatycznych. Jedynym warunkiem jest to, aby nowy rozpuszczalnik nie rozpuszczał powstającego poliamidu. Można zatem stosować obok już wspomnianych węglowodorów aromatycznych również węglowodory alifatyczne, na przykład frakcje parafinowe, jak kogazyna I i kogazyna II.

Otrzymane poliamidy dzięki proszkowej strukturze rozpuszczają się łatwo w zwykłych rozpuszczalnikach poliamidów i mogą być poddawane dalszej przeróbce. Można je jednak również natychmiast poddawać obróbce na wtryskarkach lub wylączarkach.

Podane w poniższych przykładach dla charakterystyki stopnia polimeryzacji względne lepkości roztworów poliamidów oznaczono przez pomiar lepkości 1%-owego roztworu polimeru (1 g substancji w 100 ml roztworu) w mieszaninie fenolu

i czterochloroetanu (60/40) w viskozymetrze Ostwaldala w temperaturze 25°C.

Przykład I. Wytwarzanie poliamidu kwasu szczawowego z dekametylenodwuaminą.

W kolbie trójszyjnej o pojemności 750 ml, zaopatrzanej w mieszadło, chłodnicę zwrotną, wkraplacz i termometr rozpuszcza się 24,2 g szczawianu dwufenylu (0,1 mola) w 150 ml dwuetylobenzenu. Przy energicznym mieszaniu wkrapla się w atmosferze azotu w temperaturze 180°C 17,2 g dekametylenodwuaminy, rozpuszczonej w 50 ml dwuetylobenzenu w temperaturze 60°C, w ciągu mniej więcej 10 minut. Po krótkim czasie wytrąca się drobnoziarnisty osad. Mieszaninę reakcyjną miesza się jeszcze w ciągu 4 godzin w temperaturze wrzenia dwuetylobenzenu, następnie ochładza, proszek poliamidowy odsącza się, przemywa kilkakrotnie metanolem aby usunąć zaadsorbowane na poliamidzie dwuetylobenzen i fenol. Proszek poliamidowy dokładnie suszy się.

Lepkość względna: 2,95.

Poliamid daje się stopić w temperaturze 275°C na lepką, przezroczystą masę.

Przykład II. Wytwarzanie poliamidu kwasu adypinowego z sześciometylenodwuaminą.

W kolbie trójszyjnej rozpuszcza się 29,8 adypinianu dwufenylu (0,1 mola) w 150 ml benzenu. W temperaturze 80°C przy energicznym mieszaniu wkrapla się roztwór 11,6 g sześciometylenodwuaminy (0,1 mola) rozpuszczonej w 50 ml benzenu. Następnie mieszaninę, w której po krótkim czasie wytrąca się drobnoziarnisty wstępny kondensat, miesza się dalej w ciągu 1 godziny w temperaturze 80°C. Całkowitą zawartość kolby umieszcza się w autoklawie z mieszadłem i mieszając w ciągu 7 godzin w atmosferze azotu w temperaturze 170°C poddaje się dalszej kondensacji.

Dalsza przeróbka proszku poliamidowego jest identyczna jak w przykładzie I.

Lepkość względna: 2,06.

Przykład III. Wytwarzanie poliamidu kwasu adypinowego z sześciometylenodwuaminą.

14,9 g estru dwufenylowego kwasu adypinowego (0,05 mola) rozpuszcza się w 150 ml dodecylobenzenu. Przy energicznym mieszaniu w atmosferze azotu wkrapla się w temperaturze 90°C gorący roztwór 5,8 g sześciometylenodwuaminy w 50 ml dodecylobenzenu w ciągu około 15 minut. Całość miesza się dalej w ciągu pół godziny w temperaturze 90°C. Następnie podnosi się powoli temperaturę w ciągu 2—3 godzin do 190°C i w tej temperaturze poddaje się dalszej kondensacji w ciągu 3 godzin.

Dalsza obróbka proszku poliamidowego jest identyczna jak w przykładzie I.

Lepkość względna: 2,65.

Przykład IV. Wytwarzanie poliamidu kwasu sebacynowego z czterometylenodwuaminą.

17,7 g estru dwufenylowego kwasu sebacynowego (0,05 mola) rozpuszcza się w 150 ml dwuetylobenzenu. Przy energicznym mieszaniu w atmosferze azotu wkrapla się roztwór 4,4 g czterometylenodwuaminy (0,05 mola) w 50 ml dwuetylobenzenu w ciągu 15 minut w temperaturze 180°C. W tej samej temperaturze poddaje się całość dalszej konden-

sacji jeszcze w ciągu 4 godzin. Proszek poliamidowy poddaje się obróbce jak w przykładzie I.

Lepkość względna: 3,12.

Przykład V. Wytwarzanie poliamidu kwasu sebacynowego z czterometylenodwuaminą.

Jak opisano w przykładzie IV, poddaje się reakcji 38,2 g estru dwukrezyłowego kwasu sebacynowego (0,1 mola) i 8,8 g czterometylenodwuaminy (0,1 mola) w 200 ml dwuetylobenzenu.

Lepkość względna: 2,26.

Przykład VI. Wytwarzanie poliamidu kwasu sebacynowego z czterometylenodwuaminą.

Jak opisano w przykładzie IV, poddaje się reakcji 23,3 g estru bis(trzeciorzędowego butylofenyloвого) kwasu sebacynowego (0,5 mola i 4,4 g czterometylenodwuaminy (0,05 mola) w 200 ml dwuetylobenzenu. Utrzymuje się temperaturę kondensacji 165°C.

Lepkość względna: 1,89

Przykład VII. Wytwarzanie poliamidu kwasu sebacynowego z metaksylikenodwuaminą.

17,7 g estru dwufenyloвого kwasu sebacynowego (0,05 mola) rozpuszcza się w 150 ml dwuetylobenzenu. W temperaturze 80°C wkrapla się przy energicznym mieszaniu roztwór 6,8 g m-ksylilendwuaminy (0,05 mola) w 50 ml dwuetylobenzenu w ciągu 10 minut. Następnie podwyższa się temperaturę do 160°C i w tej temperaturze prowadzi się dalszą kondensację w ciągu 3 godzin. Obróbka wytrąconego proszku poliamidowego jest identyczna jak w przykładzie I.

Lepkość względna: 1,82

Przykład VIII. Wytwarzanie poliamidu kwasu sześciowodorotereftalowego z sześciometylenodwuaminą.

32,4 g dwufenyloвого estru kwasu sześciowodorotereftalowego (0,1 mola) rozpuszcza się w 150 ml benzenu. Przy energicznym mieszaniu wkrapla się w temperaturze 80°C roztwór 11,6 g sześciometylenodwuaminy w 50 ml benzenu w ciągu 10 minut. Utrzymując benzen w stanie wrzenia miesza się dalej w ciągu 4 godzin. Następnie oddestylowuje się benzen, wkraplając jednocześnie taką samą objętość dwuetylobenzenu. Temperatura mieszaniny reakcyjnej wzrasta powoli do 177°C. W tej temperaturze prowadzi się w atmosferze azotu dalszą kondensację jeszcze w ciągu 5 godzin.

Lepkość względna: 2,18

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania poliamidów alifatycznych lub cykloalifatycznych kwasów dwukarboksylowych w postaci drobnodziarnistej, **znamienny tym**, że dwuistry kwasów z fenolem, ewentualnie podstawionym grupami alkilowymi, poddaje się reakcji, z równoważnikowymi ilościami pierwszorzędowej alifatycznej lub aryloalifatycznej dwuaminy w cieczy organicznej, zachowującej się wobec poliamidu jako nierozpuszczalnik, przy energicznym mieszaniu w temperaturze od 20 do 250°C, a następnie poddaje się dalszej polikondensacji przez ogrzewanie w tej samej temperaturze, albo w temperaturze wyższej, leżącej jednak poniżej zakresu temperatur topnienia powstającego poliamidu.