

NORGE



STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

Utlegningskrift nr. 117612

Int. Cl. C 08 g 20/02 Kl. 39b⁵-20/02

Patentsøknad nr. 157.520 Inngitt 2.IV 1965

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.VII 1968

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 1.IX 1969

Prioritet begjært fra: 5.VIII-64 Tyskland,
nr. C 33.572

Chemische Werke Witten Gesellschaft mit beschränkter Haftung,
Witten/Ruhr, Tyskland.

Oppfinnere: Wolfgang Wolfes, Rotdornweg 15, Witten-Bommern,
Gustav Renckhoff, Ruhrstr. 79, Witten-Ruhr,
Hans-Leo Hülsmann, Heutestr. 13, Witten-Rüdinghausen,
Tyskland.

Fullmektig: Dr. ing. Harald Aarflot.

Fremgangsmåte for fremstilling av polyamider i finkornet form
av alifatiske eller cykloalifatiske dikarboksylysyrer og diaminer.

Vanligvis fremstilles polyamider av alifatiske dikarboksylysyrer ved kondensasjon av syrene med diaminer i smelten ved temperaturer på 270°C. Ved siden av de frie dikarboksylysyrer er også deres estere egnet til polyamiddannelse, hvorved den endelige kondensasjonsgrad også først oppnåes i smelten (Houben Weyl, bind 14/2, side 139).

Ved denne fremstillingsmåte er den termiske påkjenning på det dannede polyamid stor, slik at samtidig med den oppbyggende kondensasjonsprosess kan det også finne sted avbygningsreaksjoner. For en bearbeidning på sprøytstøpemaskiner må et smeltet polyamid først granuleres i et eget arbeidstrinn. Enda mer kostbar blir forbehandlingen når det til

117612

bearbeidelse er nødvendig med et polyamidpulver, som for eksempel ved hvirvelsintermetoden. Hvis man ønsker å fremstille oppløsninger av polyamider, må stoffet som skal oppløses, foreligge i mest mulig findelt form.

I henhold til oppfinnelsen tilveiebringes en fremgangsmåte for fremstilling av polyamider i finkornet form av alifatiske eller cykloalifatiske dikarboksylsyre-diesterer, ifølge hvilken disse omsettes med ekvivalente mengder av et primært, alifatisk eller aralifatisk diamin i benzen og/eller alkylsubstituerte homologer derav, under god omrøring ved temperaturer mellom 20 og 250°C, og i tilknytning dertil etterkondenseres ved videre oppvarming enten innen samme temperaturintervall eller ved høyere temperatur som dog ligger lavere enn smelteområdet for det dannede polyamid, og fremgangsmåten karakteriseres ved at diesterene som anvendes, er syrenes diesterer med fenol, som eventuelt er substituert med alkylgrupper.

I tilfelle av at de i begynnelsen dannede, oligomere amider oppløses noe av den frigjorte fenol og derved sammenklebes, er det tilrådelig å utføre kondensasjonsprosessen i to trinn, idet man først lar kondensasjonsreaksjonen foregå ved temperaturer under 100°C, og derefter når den endelige kondensasjonsgrad ved langsom heving av temperaturen.

Den tillatte øvre temperaturgrense for etterkondensasjonen betinges av den nedre grense for smelteområdet for polyamidene, da polyamidpartiklene ellers klebes sammen, og man får da ikke mer et pulverformet produkt. Temperaturgrensen kan lett fastslås ved et forhåndsforsøk. Polymerisasjonsgraden kan varieres ved endring av temperatur og tid for etteroppvarmingen, hvorved det er nødvendig med molekylvekter svarende til en relativ oppløsningsviskositet på 1,8 for å oppnå nyttige egenskaper for polyamidene.

Efter avsluttet kondensasjon adskilles det finkornede polyamid fra suspensjonen og vaskes med et lettflyktig middel, for eksempel metanol. For å fjerne de siste spor av vedheftende, flyktige stoffer etterbehandles ved forhøyet temperatur, eventuelt under anvendelse av vakuum, i egnet apparatur, for eksempel i en rotasjonstørker.

For fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen anvendes diarylesterne av alifatiske eller cykloalifatiske dikarboksylsyrer,

for eksempel oksalsyre, adipinsyre, sebacinsyre, heksahydrotereftalsyre eller heksahydroisofthalsyre.

I henhold til oppfinnelsen anvendes særlig difenylesterene av dikarboksylsyrene. Man kan imidlertid også anvende estere av disse syrer med alkyl-substituerte fenoler, for eksempel de isomere kresoler, xylenoler, og tert. butylfenoler.

Som diaminkomponenter kan man anvende primære alifatisk eller aralifatiske diaminer som er vanlige ved fremstilling av polyamider, for eksempel heksametylendiamin, xylylendiamin osv.

Oppløsningsmidler som er egnet for omsetningen, må oppløse de anvendte fenylestere og diaminer godt, må ikke reagere med dem og dessuten ikke virke svellende eller oppløsende på de dannede polyamider, og må være uendelig blandbare med de frigjorte fenoler. Aromatiske hydrokarboner som for eksempel benzen, xylen, dietylbenzen og dodecylbenzen, har vist seg å være særlig egnet.

Hvis de oligomere amider oppløses noe i fenol, som for eksempel amider av de sykloalifatiske dikarboksylsyrer, har det vist seg å være særlig fordelaktig å la forkondensasjonen skje i kokende benzen og derefter nå den nødvendige, høyere temperatur, ikke ved trykkforhøyelse, dvs. ved å arbeide i autoklav, men ved kontinuerlig utbytning av benzenet mot et høyere kokende hydrokarbon.

Man går frem således at man oppvarmer suspensjonen av forkondensatet gradvis til høyere temperaturer og tilsetter det nye, høyere kokende oppløsningsmiddel i den utstrekning som det opprinnelig benyttede oppløsningsmiddel avdestilleres. Derved er man ikke lenger begrenset til aromatiske hydrokarboner, men den eneste betingelse er at det nye oppløsningsmiddel er et ikke-oppløsende middel for det dannede polyamid. Ved siden av de før nevnte aromatiske hydrokarboner kan man således også anvende alifatiske, som for eksempel tilsvarende paraffinfraksjoner, som "Kogasin I" og "Kogasin II".

De erholdte polyamider kan, takket være sin pulverform, lett oppløses i de vanlige polyamid-oppløsningsmidler og viderebearbeides. De kan også straks anvendes til bearbeidelse i sprøytstøpe- eller profilsprøyte-maskiner, forutsatt

117612

at polyamidene er egnet dertil.

Den relative oppløsningsviskositet for polyamidene som er angitt i de følgende eksempler til karakterisering av polymerisasjonsgraden, ble bestemt ved måling av viskositeten av 1 % polymeroppløsning (1 g stoff pr. 100 cm³ oppløsning) i fenol/tetraklorethan (60/40) i Ostwald-viskosimeter ved en temperatur på 25°C.

Eksempel 1

Polydekametylenoksamid

I en 750 ml trehalskolbe utstyrt med rører, tilbakeløpskjøler, dråpetrakt og termometer oppløses 24,2 g difenyl-oksalat (0,1 mol) i 150 ml dietylbenzen. Under god omrøring tildryppes i en nitrogenatmosfære ved 180°C 17,2 g dekametylen-diamin, som er oppløst i 50 ml dietylbenzen ved 60°C, i løpet av ca. 10 minutter. Etter kort tid utfelles et finkornet bunnfall. Omrøring fortsettes ved koketemperaturen for dietylbenzen i ytterligere 4 timer. Etter at reaksjonsblandingen er avkjølt, suges polyamidpulveret av, vaskes flere ganger med metanol for å fjerne dietylbenzen og fenol som er vedheftet på polyamidet. Polyamidpulveret tørkes godt.

Relativ viskositet: 2,95.

Polyamidet lar seg smelte ved 275°C til en seig, gjennomsiktig masse.

Eksempel 2

Polyheksametylenadipamid

I en trehalskolbe oppløses 29,8 g difenyladipat (0,1 mol) i 150 ml benzen. Ved 80°C tildryppes under god omrøring en oppløsning av 11,6 g heksametylendiamin (0,1 mol) i 50 ml benzen. Etter at blandingen, fra hvilken etter kort tid et forkondensat i finkornet form utfelles, er omrørt i ytterligere 1 time ved 80°C, føres det samlede kolbeinnhold over i en røre-autoklav. I en nitrogenatmosfære efterkondenseres under omrøring i syv timer ved 170°C.

Efterbehandlingen av polyamidpulveret er den samme som i eksempel 1.

Relativ viskositet: 2,06.

Eksempel 3

Polyheksametylenadipamid

14,9 g adipinsyre-difenylester (0,05 mol) oppløses i 150 ml dodecylbenzen. Under god omrøring og med nitrogen som beskyttelsesgass tildryppes ved 90°C en varm oppløsning av

117612

5,8 g heksametylendiamin i 50 ml dodecylbenzen i løpet av ca. 15 minutter. Omrøring fortsettes i $\frac{1}{2}$ time ved 90°C . Deretter heves temperaturen i løpet av 2-3 timer til 190°C , og ved denne temperatur efterkondenseres i ytterligere 3 timer.

Efterbehandlingen av polyamidpulveret er den samme som i eksempel 1.

Relativ viskositet: 2,65.

Eksempel 4

Polytetrametylensebacamid

17,7 g sebacinsyredifenylester (0,05 mol) oppløses i 150 ml dietylbenzen. Under god omrøring og med nitrogen som beskyttelsesgass tildryppes en oppløsning av 4,4 g tetrametylendiamin (0,05 mol) i 50 ml dietylbenzen i løpet av ca. 15 minutter ved 180°C . Ved den samme temperatur efterkondenseres i ytterligere fire timer, og polyamidpulveret efterbehandles som i eksempel 1.

Relativ viskositet: 3,12.

Eksempel 5

Polytetrametylensebacamid

Som beskrevet i eksempel 4 omsettes 38,2 g sebacinsyredikresylester (0,1 mol) med 8,8 g tetrametylendiamin (0,1 mol) i 200 ml dietylbenzen.

Relativ viskositet: 2,26.

Eksempel 6

Polytetrametylensebacamid

Som beskrevet i eksempel 4, omsettes 23,3 g sebacinsyre-bis-(tertiærbutylfenyl)-ester (0,05 mol) med 4,4 g tetrametylendiamin (0,05 mol) i 200 ml dietylbenzen. Kondensasjons-temperaturen holdes ved 165°C .

Relativ viskositet: 1,89.

Eksempel 7

Poly-meta-xylylen-sebacamid

17,7 g sebacinsyredifenylester (0,05 mol) oppløses i 150 ml dietylbenzen. Ved 80°C under god omrøring og i nitrogenatmosfære tildryppes en oppløsning av 6,8 g m-xylylendiamin (0,05 mol) i 50 ml dietylbenzen i løpet av 10 minutter. Deretter heves temperaturen til 160°C , og ved denne temperatur efterkondenseres i 3 timer. Efterbehandlingen av det utfelte polyamidpulver er den samme som i eksempel 1.

Relativ viskositet: 1,82.

117612

Eksempel 8Polyheksametylenheksahydrotereftalamid

32,4 g heksahydrotereftalsyredifenyloster (0,1 mol) oppløses i 150 ml benzen. Under god omrøring ved 80°C tildryppes en oppløsning av 11,6 g heksametylendiamin i 50 ml benzen i løpet av 10 minutter. I kokende benzen efterrøres i fire timer, og i tilknytning hertil avdestilleres benzenet samtidig med at det samme volum dietylbenzen tildryppes. Temperaturen i reaksjonsblandingen heves derved langsomt til 177°C. Ved denne temperatur efterkondenseres under nitrogen i ytterligere 5 timer.

Efterbehandlingen av det utfelte polyamidpulver er den samme som i eksempel 1.

Relativ viskositet: 2,18.

P a t e n t k r a v :

Fremgangsmåte for fremstilling av polyamider i fin-kornet form av alifatiske eller cykloalifatiske dikarboksyldiester, ifølge hvilken disse omsettes med ekvivalente mengder av et primært, alifatisk eller aralifatisk diamin i benzen og/eller alkylsubstituerte homologer derav, under god omrøring ved temperaturer mellom 20 til 250°C, og i tilknytning dertil efterkondenseres ved videre oppvarming enten innen samme temperaturintervall eller ved høyere temperatur som dog ligger lavere enn smelteområdet for det dannede polyamid, k a r a k t e r i s e r t v e d at diesterene som anvendes, er syrenes diester med fenol, som eventuelt er substituert med alkylgrupper.

Anførte publikasjoner:

Norsk patent nr. 110.373