

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 72919

Patent dodatkowy

do patentu nr _____

Zgłoszono: 16.09.1970 (P. 143230)

Pierwszeństwo: 18.09.1969

Republika Federalna Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 10.04.1973

Opis patentowy opublikowano: 01.12.1975

Kl. 39b⁵,41/02

MKP C08g 41/02

Twórcy wynalazku: Johannes Schneider, Wolfgang Pungs

Uprawniony z patentu: Dynamit Nobel Aktiengesellschaft,
Troisdorf (Republika Federalna Niemiec)

Sposób wytwarzania poliamidów z estru dwumetylowego
kwasu tereftalowego i mieszanin 2, 2, 4 – i 2, 4, 4-trójmetylo-
heksametylenodwuamin w postaci masy
odpowiedniej do kształtowania

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania poliamidów z estru dwumetylowego kwasu tereftalowego i mieszaniny 2,2,4- i 2,4,4-trójmetyloheksametylenodwuaminy, w postaci odpowiedniej do kształtowania.

Z brytyjskiego opisu patentowego nr 1049987 znany jest sposób wytwarzania bezpostaciowych, przezroczystych, wytrzymałych na uderzenie poliamidów, o wysokiej odporności na odkształcenie cieplne, z estru dwumetylowego kwasu tereftalowego i mieszanin 2,2,4- i 2,4,4-trójmetyloheksametylenodwuaminy.

W tym znanym sposobie proces prowadzi się w stopniu kondensacji wstępnej połączonej z polikondensacją w zamkniętym reaktorze. Wytworzone produkty określane nazwą kondensatów wstępnych można przerabiać w urządzeniach do wytłaczania na pełne pręty i profile.

Sposób powyższy charakteryzuje się jednak znaczną wadą. Jak wiadomo w urządzeniach do formowania przez wtryskiwanie lub wytłaczanie korzystnie stosuje się produkty granulowane wykazujące w temperaturze zwłaszcza 125–140°C lepkość rzędu 120–180 (Lepkość określona według DIN 53797 w 0,5% wag. roztworze m-krezolu w temperaturze 25°C), natomiast poliamidy wytworzone zgodnie z powyższym opisem patentowym topią się dopiero w temperaturze 198–230°C, przy czym kondensaty te nie są odpowiednie do wytwarzania dmuchanych, pustych brył ze względu na wadliwą strukturę ścian

2

wykazujących węzły, smugi i tzw. „rybie oczy”, co powoduje, że wytworzone pojemniki nie odpowiadają praktycznym wymaganiom.

Wymienionych wad nie można usunąć przez modyfikację warunków produkcyjnych formowania, np. podwyższenia, względnie zmiany warunków cięcia. Dodatkową niekorzystną wadą jest szybkie zabarwienie się tych wyrobów pod wpływem działania światła, przy czym wady tej nie można usunąć przez wprowadzenie stabilizatorów światła jak np. pochodnych benzofenolu, benzotriazolu lub salicylanów, ponieważ stabilizatory te ulegają uszkodzeniu w warunkach wysokiej temperatury przerobu, jak i cięcia polimeru o wysokiej lepkości, co powoduje znaczne obniżenie aktywności stabilizatorów.

Celem wynalazku było usunięcie wyżej wymienionych wad przez wytworzenie polikondensatów, odpowiednich do kształtowania przezroczystych brył pustych, o tak obniżonej temperaturze topnienia, aby zwykle środki chroniące przed ujemnym działaniem światła nie ulegały uszkodzeniu.

Stwierdzono, że można wytworzyć poliamidy w postaci odpowiedniej do kształtowania, z estru dwumetylowego kwasu tereftalowego i mieszaniny 2,2,4-2,4,4-trójmetyloheksametylenodwuaminy jeśli kondensację wstępną prowadzi się w obecności wody, a następnie polikondensuje tylko do wytworzonego produktu o lepkości 50–90 (wg DIN 53797) korzystnie 70–80, po czym otrzymany produkt wprowadza się do zbiornika zapasowego wypełnionego obojęt-

nym gazem, ogrzewa do temperatury 200—300°C, korzystnie 250°C i przetłacza pod ciśnieniem gazu obojętnego do podwójnej próżniowej wylączarki ślimakowej gdzie prowadzi dalszą kondensację końcową, aż do uzyskania produktu końcowego o lepkości 116—150, korzystnie 120—142.

Jako gaz obojętny stosuje się zwłaszcza azot można jednak używać dwutlenku węgla lub gazu szlachetnego korzystnie stosuje się nadciśnienie rzędu 5—20 ata.

W strefie wejścia do wylączarki celowo stosuje się 240—300°C, korzystnie 260—280°C, przy spadku temperatury w kierunku strefy końcowej wynoszącym 10—20°C.

Wytworzone sposobem według wynalazku poliamidy charakteryzują się temperaturą topnienia 167—170° lub 195°C oraz odpornością na odkształcenie cieplne według Vicata 150 + 5. Wynalazek obejmuje również poliamidy zawierające znane środki chroniące przed działaniem światła, odpowiednio do wytwarzania dmuchanych przezroczystych brył pustych.

Jako odpowiednie środki chroniące przed działaniem światła wymienia się:

2-/2'-hydroksy-3',5'-dwu-trój-butyl-fenyl-bezotriazol,

2-/2'-hydroksy-5'-metylo-fenyl/-benzotriazol, 2-hydroksy-4-n-oktoksybenzofenon,

2,2'-dwohydroksy-4-metoksy-benzofenon,

4,4'-dwouksyfenyl-2,2-propan i tym podobne.

Poliamidy wytworzone sposobem według wynalazku określane nazwą kondensatu wstępnego wykazują lepkość 116—150, korzystnie 120—142, przy czym zaczynają się topić w temperaturze od 167—170°C. Stwierdzono, że poliamidy te mimo niższej temperatury topnienia o około 30°C od dotychczas znanych wykazują taką samą odporność na odkształcenia cieplne jak znane kondensaty kotłowe, roztopiające się dopiero w temperaturze podwyższonej.

Poliamidy wytworzone sposobem według wynalazku w porównaniu z dotychczas wytwarzanymi charakteryzują się również wyższą przepuszczalnością w zakresie długości fali 330—400 mm. Dalszą zaletą sposobu według wynalazku jest zwiększenie wydajności czasowo-objętościowej aparatury do 300%.

Wynalazek ilustrują ale nie ograniczają niżej podane przykłady, w których części o ile nie zaznaczono inaczej oznaczają części wagowe, a temperatura podana jest w stopniach Celsjusza.

Przykład I. Ze stu części dwumetylotereftalanu, 84,7 części trójmetyloheksametylenodwuaminy (mieszanina 1:1 izomerów 2,2,4- i 2,4,4-) i 45, 150 lub 300 części wody wytwarza się kondensat kotłowy.

Przy ogrzewaniu substancji wyjściowych do temperatury 90—100°C pod zwykłym ciśnieniem odszczepia się metanol. Wydzielony wolny metanol oddestylowuje się przez kolumnę z wypełnieniem do odbieralnika i po upływie przynajmniej trzech godzin podnosi się temperaturę do 120°C, przy czym oddestylowuje się nadmiar wody (aż do uzyskania) 70% roztworu soli.

Roztwór ten ogrzewa się w zamkniętych autoklawach do temperatury około 200°C, przy czym temperaturę podwyższa się w sposób kontrolowany tak aby ciśnienie po osiągnięciu temperatury 200°C wy-

nosiło 25 atm. Po upływie 2 godzin, redukuje się ciśnienie w ciągu 0,5—2 godzin do ciśnienia atmosferycznego, po czym stopioną masę odgazowuje się i podnosi temperaturę do 270°C. Stopioną masę tłoczy się pod ciśnieniem azotu poprzez układ dysz i w postaci pasm tnie na produkt granulowany. Otrzymany produkt wykazuje niżej podane własności mechaniczne:

Lepkość — według norm DIN 53727 120—140

10 Gęstość g/cm^3 — według norm DIN 53479 1,12

Graniczne naprężenie zginające kg/cm^2

według norm DIN 53452 1200

Wytrzymałość na uderzenie kg/cm^2

według norm DIN 53453 nie łamie się

15 Wytrzymałość na rozciąganie kg/cm^2

według norm DIN 53455 850

Twardość oznaczana metodą wciskania kulki kg/cm^2

według norm DIN 53456 1400

Temperatura roztopienia, to znaczy początek topnienia oznaczany w mikroskopie Kofler-Heitztscha °C — 198°C

20 Zakres topnienia do utworzenia się klarownej masy °C 198—230°C

Odporność na odkształcenia cieplne

25 według Martensa 100

według Vicata 150

Powietrze (5 kp)

Otrzymane z tego produktu granulowanego bryły puste wykazują wady w postaci pasm, węzłów i tak zwanych „rybich oczu”.

Przykład II. Otrzymywanie kondensatu z estru dwumetylowego kwasu tereftalowego i 2,2,4- i 2,4,4-trójmetyloheksametylenodwuaminy (1:1). 100 części 35 wagowych dwumetylotereftalanu, 84,7 części trójmetyloheksametylenodwuaminy i 45 do 300 części wody, umieszcza się w reaktorze i po rozpuszczeniu składników, mieszając ogrzewa aż do wystąpienia reakcji, korzystnie do temperatury 90—95°C.

40 W temperaturze 90°C zaczyna się odszczepiać metanol, który oddestylowuje się do odbieralnika przez kolumnę z wypełnieniem. Po upływie trzech godzin temperaturę podnosi się, przy czym oddestylowuje się nadmiar wody aż do uzyskania 70% roztworu soli. Roztwór tej soli ogrzewa się w zamkniętym autoklawie do temperatury 200°C, po czym roztwór kieruje do autoklawu reakcyjnego i ogrzewa do temperatury 225°C, przy czym ciśnienie nastawia się na około 25 ata. Warunki te utrzymuje się, aż do otrzymania produktu o lepkości 50—90, korzystnie 70—80. Następnie stopioną masę w temperaturze 230—240°C przenosi się z autoklawu reakcyjnego do pojemnika 50 zapasowego ogrzanego do 250°C i pozostającego pod ciśnieniem 10 ata, po czym za pośrednictwem umieszczonej pod pojemnikiem podwójnej wylączarki ślimakowej z komorą próżniową poddaje polikondensacji w niżej określonych warunkach i za pomocą układu wtryskarek otworkowych wyladowuje.

60 Rozmieszczenie temperatury w wylączarce:

Strefa 1 270°C

Strefa 2 270°C

Strefa 3 260°C

Strefa 4 260°C

65

Liczba obrotów ślimaków współbieżnych: 14 na minutę

Próżnia 140 wzgl. 400 t

Własności mechaniczne tych poliamidów są następujące:

Lepkość według norm DIN 53727 120—140

Gęstość g/cm^3 według norm DIN 53479 1,12

Graniczne naprężenie zginające kG/cm^2 według norm DIN 53452 1200

Wytrzymałość na uderzenie kG/cm^2

według norm DIN 53453 nie łamie się

Wytrzymałość na rozciąganie kG/cm^2

według norm DIN 53455 800

Twardość oznaczana metodą wciskania kulki kG/cm^2

według norm DIN 53456 1400

Temperatura roztopienia $^{\circ}C$ — 170 $^{\circ}C$

Zakres roztopiania $^{\circ}C$ — 170—195 $^{\circ}C$

Odporność na odkształcenia cieplne $^{\circ}C$

według Martensa 100 $^{\circ}C$

według Vicata 150 $^{\circ}C$

Powietrze (5 kp)

Stąd wynika, że wytwarzane bloki puste są bez

zarzutu. Do wytwarzania produktów mieszanych stosuje się, zgodnie z następującą tabelą materiały w postaci sproszkowanej. Mieszanie z umiarkowanie doprowadzanym stabilizatorem przeprowadza się w 5 w szybkoobrotowych mieszalnikach wirujących, a otrzymaną mieszaninę kompowduje się za pomocą wylączarki ślimakowej w dojrzewalni (R 45) w stanie stopionym.

10 Rozmieszczenie temperatury:

Strefa 1 przy wejściu 240 $^{\circ}C$

Strefa 2 przy wejściu 250 $^{\circ}C$

Strefa 3 przy wejściu 250 $^{\circ}C$

Strefa 4 przy wejściu 280 $^{\circ}C$

Strefa 5 przy wejściu 280 $^{\circ}C$

15

Stabilizowane masy do kształtowania przerabia się w zakresie temperatury 250—280 $^{\circ}C$ na płyty próbne o grubości 2 mm w agregacie do odlewów wtryskowych. Zachowanie się tych płyt na działanie 20 światła bada się w fadeometrze.

W tabelicy podano wyniki prób porównawczych, ilustrujące wpływ światła na wygląd polimeru.

Czas nświetlenia	Kondensat wytłaczany. Dodatek stabilizatora	Kondensat kotłowy 2-(2'-hydrokso-3', 5-dwu-,trój-butyl-fenyl)-benzotriazol	Kondensat wytłaczany. Dodatek stabilizatora 1%	Kondensat kotłowy 2-(2'-hydrokso-3', 5'-metylo-fenyl)-benzotriazol
Godziny 500 1000 1500	niezmieniony niezmieniony niezmieniony	ciemnozabarwiony brązowy silnie zabarwiony	niezmieniony niezmieniony niezmieniony	ciemnobarwiony brązowy silne zabarwienie brązowe
2000	ledwo dające się zauważyć pogłębienie barwy		ledwo dające się zauważyć pogłębienie barwy	

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania poliamidów z estru dwumetylowego kwasu tereftalowego i mieszaniny 2,2,4- i 2,4,4-trójmetyloheksametylenodwuamin w postaci masy odpowiedniej do kształtowania, **znamienny tym**, że kondensację wstępną prowadzi się w znany sposób, w obecności wody, a następnie polikondensuje tylko do wytworzenia produktu o lepkości 50—90 (według DIN 53797), korzystnie 70—80, po czym otrzymany produkt wprowadza do zbiornika zapasowego wypełnionego obojętnym gazem, ogrzewa do temperatury 200—300 $^{\circ}C$ korzystnie 250 $^{\circ}C$ i przetłacza pod ciśnieniem gazu obojętnego do podwójnej próżniowej wylączarki ślimakowej, gdzie prowadzi się dalszą kondensację końcową aż do uzyskania

produktu o lepkości końcowej 116—150, korzystnie 120—142.

25 2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się temperaturę 240—300 $^{\circ}C$, korzystnie 260—280 $^{\circ}C$ w strefie wejścia do wylączarki, przy spadku temperatury w kierunku strefy końcowej wynoszącym 10—20 $^{\circ}C$.

30 3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kondensację końcową prowadzi się do uzyskania masy, która po ukształtowaniu topi się w temperaturze 167—170 $^{\circ}C$ i 195 $^{\circ}C$ i wykazuje odporność na odkształcenia cieplne według Vicata 150 \pm 5.

35 4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że do kondensatów wprowadza się znane stabilizatory świetlne.