



Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 09.05.74 (P. 170927)

Pierwszeństwo: 12.05.73 Republika Federalna  
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 02.05.75

Opis patentowy opublikowano: 15.05.1978

MKP C08g 20/10

Int. Cl.<sup>2</sup> C08G 69/16

CZYTELNIA

Urzędu Państwowego  
Przebieg Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: \_\_\_\_\_

Uprawniony z patentu: Plate Bonn Gesellschaft mit beschränkter  
Haftung, Bonn (Republika Federalna Niemiec)

### Sposób wytwarzania kopoliamidów zawierających kaprolaktam, laurynolaktam i adypinian sześciometylenodwuaminy

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kopoliamidów, zawierających kaprolaktam, laurynolaktam i adypinian sześciometylenodwuaminy, jak też inne składniki poliamidotwórcze jako podstawowe elementy budowy, mających zastosowanie do zgrzewania tkanin na gorąco.

Znane jest stosowanie kopoliamidów, zawierający 80—20 procent wagowych laurynolaktamu, jako podstawowego elementu budowy i odpowiednio 20—80 procent wagowych podstawowych elementów budowy jednego ulb kilku innych substancji tworzących poliamidy do wytworzenia kształtek o wysokiej sile klejenia w podwyższonej temperaturze, które nadają się do zgrzewania na gorąco (DT-AS 1 253 449). Szczególnie korzystne jest przy tym stosowanie kopoliamidów z podstawowych elementów budowy laurynolaktanu i korzystnie kaprolaktamu i/lub soli sześciometylenodwuaminowej kwasu adypinowego ewentualnie soli sześciometylenodwuaminowej kwasu sebacynowego. Te znane kopoliamidy, które jako podstawowe elementy budowy zawierają wkondensowane dwa lub trzy monomery tworzące poliamid, stosuje się w dużym rozmiarze w przemyśle konfekcyjnym do zgrzewania na gorąco tekstyliów, szczególnie tkanin.

Kopoliamidy opisane w DT-AS 1 253 449 mają jednakże stosunkowo wysoki punkt topnienia, który mieści się powyżej 110°C, tak że nie stosuje się ich do zgrzewania na gorąco czułych na tempe-

2

raturę naturalnych i/lub sztucznych tkanin, naturalnych i/lub sztucznych run owczych, filców, flauszów i temu podobnych. Do zgrzewania na gorąco tego rodzaju tkanin czułych na temperaturę pożą-

5 dane są środki, których temperatury topnienia mieszczą się poniżej około 115°C, możliwie poniżej 110°C lub nawet poniżej 105°C.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania środka, który nadaje się do zgrzewania na gorąco tkanin czułych na temperaturę, który w niskich temperaturach zgrzewania i następnym ochłodzeniu posiada wysoką siłę klejenia i który również jest bardzo odporny względem chemicz-

10 nych środków czyszczących.

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest sposób wytwarzania kopoliamidów zawierających kaprolaktam, laurynolaktam i adypinian sześciometylenodwuaminy jako podstawowe elementy budowy, który jest zamienny tym, że stosuje się sól sześciometylenodwuaminową alifatycznego kwasu dwukarboksyłowego o wzorze  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ , w którym n oznacza liczbę 7, 8, 10 lub 11, przy czym podstawowe elementy budowy są wpolimeryzowane w produkcie kopolimeryzacji w następującym udziale:

15

kaprolaktam	25—35 procent wagowych
laurynolaktam	20—40 procent wagowych
adypinian sześciometylenodwuaminy	8—25 procent wagowych

20

25

30

sól sześciometylenodwuaminowa  
kwasu o wyżej podanym

wzorze 10—40 procent wagowych

oraz, że wymienione podstawowe elementy budowy i sól sześciometylenodwuaminową alifatycznego kwasu dwukarboksylowego, jako dalszy element podstawowy budowy, kopolimeryzuje się pod ciśnieniem i w podwyższonej temperaturze ogólnie znanym sposobem.

Zdefiniowane powyżej kopoliamidy stosuje się do zgrzewania na gorąco. Niespodziewanie stwierdzono, że kopoliamidy wytworzone sposobem według niniejszego wynalazku posiadają bardzo niski punkt topnienia leżący poniżej 110°C, nadzwyczaj dobrą siłę klejenia w podwyższonej temperaturze, tak że można je stosować w korzystny sposób do zgrzewania na gorąco tkanin czułych na temperaturę i posiadają wysoką odporność wobec chemicznych środków czyszczących.

Korzystne są takie kopoliamidy, wytworzone sposobem według wynalazku, których podstawowe elementy budowy są wpolimeryzowane w kopoliamidzie w następującym udziale:

kaprolaktam 30 procent wagowych

laurynolaktam 30—35 procent wagowych

adypinian sześciometylenodwuaminy 10—15 procent wagowych

sól sześciometylenodwuaminowa kwasu o wyżej

podanym wzorze 15—35 procent wagowych

Szczególnie korzystna jest sól sześciometylenodwuaminy i kwasu dwukarboksylowego o wyżej podanym wzorze, zawarta w kopoliamidzie w ilości 20—30 procent wagowych.

Kwasy o wzorze wyżej podanym mają następujące nazwy:

n = 7 kwas azelainowy

n = 8 kwas sebacynowy

n = 10 kwas dekanodwukarboksylowy

n = 11 kwas brasyłowy

Szczególnie korzystne według wynalazku są kwasy o liczbie n oznaczającej liczbę 7, 8 lub 10, przy czym kwasy o liczbie n = 7 lub 8 są szczególnie korzystne, ponieważ są one łatwo dostępnymi produktami technicznymi i prowadzą one do kopoliamidów, które szczególnie korzystnie można stosować do zgrzewania na gorąco.

Proces kopolimeryzacji kopoliamidów wytwarzanych sposobem według wynalazku prowadzi się z reguły w temperaturach wynoszących około 280—300°C, korzystnie w 290°C i pod ciśnieniem wynoszącym około 10—50 Atm., korzystnie pod ciśnieniem około 15—30 Atm. W tych warunkach polimeryzacja trwa kilka godzin.

Następnie wskazane jest dokondensowanie jeszcze przez kilka godzin, korzystnie w ciągu około 1—3 godzin w temperaturze 250—500°C. Stosuje się znane katalizatory zwykle dla polimeryzacji laurynolaktanu, przerywacze łańcuchów i/lub pozostałe dodatki, jak też warunki procesu. W szczególności celowe jest prowadzenie procesu bez dostępu powietrza, w atmosferze gazu obojętnego. Szczególnie korzystnie stosuje się kopoliamidy według wynalazku do zgrzewania na gorąco w postaci

subtelnych proszków, które się nanosi na tkaniny poddane klejeniu.

Odpowiednia lepkość kopoliamidu przy ich stosowaniu do wytwarzania folii zawarta jest celowo przy około 1,4—1,5. Liczba ta oznacza lepkość roztworu 0,5 procentowego roztworu kopoliamidu w m-krezolu w temperaturze 25°C.

Kopoliamidy stosowane według wynalazku mogą zwykle zawierać inne dodatki, na przykład barwniki.

Kopoliamidy stosowane według wynalazku są produktami kopolimeryzacji, które powstają podczas wspólnej polimeryzacji mieszaniny składników poliamidotwórczych. Podstawowe elementy budowy są przy rozdziale statystycznym wkomondensowane w łańcuch polimeryczny. Opisanym efektom nie osiąga się, gdy składniki poliamidotwórcze polimeryzuje się oddzielnie do monopoliamidów i te stapia się następnie ze sobą.

Za pomocą kopoliamidów wytworzonych sposobem według wynalazku można sklejać różne rodzaje materiałów, w szczególności korzystnie czułe na temperaturę można kleić z takimi samymi lub innymi. Pomiedzy powierzchnie do klejenia daje się kopoliamid wytworzony sposobem według wynalazku, korzystnie w postaci proszku. Kopoliamid można oczywiście również stosować w postaci folii, włókien, krótko ciętych włókien itd. Następnie sprasowuje się tkaniny z kopoliamidem wytworzonym sposobem według wynalazku przy zastosowaniu podwyższonej temperatury.

Temperaturę prasowania ustala się przede wszystkim według czułości na temperaturę klejonego materiału. Ponieważ kopoliamid według wynalazku już w bardzo niskich temperaturach zgrzewania na przykład około 100—130 lub 150°C w zależności od zakresu topnienia przedstawiają korzystną siłę klejenia, można zastosować bardzo niskie temperatury zgrzewania. Przy ochłodzeniu do temperatury pokojowej pojawia się wzmocnienie wiązania sklejonych tkanin. Odpada suszenie lub odparowywanie rozpuszczalników.

Przykład I. W autoklawie wyposażonym w urządzenie mieszające odważa się:

350 części wagowych kaprolaktamu

150 części wagowych adypinianu sześciometylenodwuaminy

350 części wagowych laurynolaktamu

150 części wagowych soli sześciometylenodwuaminy i kwasu azelainowego (sól 6,9)

12 części wagowych kwasu adypinowego jako regulatora stopnia polimeryzacji

100 części wagowych wody destylowanej.

Tlen z powietrza usuwa się przez wielokrotne przedmuchiwanie oczyszczonym azotem. Masę reakcyjną ogrzewa się do temperatury 290°C i wewnętrzne ciśnienie w autoklawie ogranicza się przez odpowiednie nastawienie wentylan a 25—30 atm. Przy mieszaniu poddaje się masę reakcyjną działaniu wspomnianych warunków ciśnienia i temperatury w ciągu 3 godzin. Potem redukuje się ciśnienie w ciągu 2 godzin do ciśnienia normalnego. W lekkim strumieniu azotu i przy mieszaniu kondensuje się potem dodatkowo masę reakcyjną w ciągu 2 godzin bez ciśnienia.

Po zakończeniu bezciśnieniowej fazy dodatkowej kondensacji obniża się temperaturę do 180—200°C i przędzie stop za pomocą pompki zębatej przez dyszę jako włókno pojedyncze, chładza i granuluje.

Otrzymywane granulaty wykazują zakres topnienia równy 95—102°C, mierzony mikroskopem Koflera ze stolikiem grzejnym i względną lepkość roztworu równą 1,45, mierzona w temperaturze 25°C w 0,5 procentowym roztworze w m-krezolu za pomocą wiskozymetru Ostwalda.

Zastosowaną w tym przykładzie sól sześciometylenodwuaminy i kwasu azelainowego wytworzono z kwasu azelainowego dostępnego w handlu pod nazwą EMEROX 1144 jak następuje:

1 mol (190,0 g) Emeroxu rozpuszcza się w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną w izopropanolu stosując mieszanie i poddaje reakcji z 1,02 mola (118,5 g) sześciometylenodwuaminy, rozpuszczonej również w izopropanolu. Tworzy się biały osad, który się odsąca i suszy. Otrzymana sól sześciometylenodwuaminy i kwasu azelainowego (sól 6,9) ma zakres topnienia równy 150—152°C i wartość pH równą 7,6 mierzona w 1 procentowym roztworze wodnym.

Przykład II. W warunkach polikondensacji wymienionych w przykładzie I poddaje się reakcji:

300 części wagowych kaprolaktamu  
100 części wagowych soli AH (adypinian sześciometylenodwuaminy)

300 części wagowych laurylaktamu

300 części wagowych soli sześciometylenodwuaminy i kwasu azelainowego

12 części wagowych kwasu adypinowego jako regulatora stopnia polimeryzacji

100 części wagowych wody destylowanej.

Otrzymuje się kopoliamid o zakresie topnienia równym 90—95°C, mierzonym za pomocą mikroskopu Koflera ze stolikiem grzejnym.

Przykład III. Analogicznie do przykładu I z następujących składników wytwarza się kopolia-

mid o zakresie topnienia równym 85—90°C:

300 części wagowych kaprolaktamu

150 części wagowych soli AH

400 części wagowych laurylaktamu

150 części wagowych soli sześciometylenodwuaminy i kwasu sebacynowego (sól 6,10)

12 części wagowych kwasu adypinowego.

Przykład IV. W warunkach polikondensacji wymienionych w przykładzie I poddaje się reakcji:

300 części wagowych kaprolaktamu

150 części wagowych soli AH

400 części wagowych laurylaktamu

150 części wagowych soli sześciometylenodwuaminy i kwasu dekanodwukarboksyłowego (sól 6,12)

12 części wagowych kwasu adypinowego

100 części wagowych wody destylowanej.

Otrzymuje się kopoliamid o temperaturze topnienia równej 95—102°C.

Zastosowaną sól 6,12 wytwarza się, jak opisano w przykładzie I z dostępnych w handlu składników.

Przykład V. Analogicznie do warunków polikondensacji przytoczonych w przykładzie I z następujących składników wytwarza się kopoliamid o temperaturze topnienia 100—110°C:

300 części wagowych kaprolaktamu

150 części wagowych soli AH

350 części wagowych laurylaktamu

135,5 części wagowych kwasu brasyłowego (kwas dwukarboksyłowy o C<sub>13</sub>)

64,5 części wagowych sześciometylenodwuaminy

12 części wagowych kwasu adypinowego.

Przykład VI—XV. Analogicznie do sposobu opisanego w przykładzie I wytworzono kopoliamidy z produktów wyjściowych podanych w poniższej tabelicy 1. Zastosowano przy tym następujące skróty:

6 = kaprolaktam

12 = laurylaktam

6,6 = sól AH

6,9 = sól sześciometylenodwuaminy i kwasu azelainowego

Tablica 1

Przykład	Zestawienie składu monomerów							Zakres topnienia, °C
	% 6	% 12	% 6,6	% 6,9	% 6,10	% 6,12	% 6,13	
VI	25	35	20	20	—	—	—	95—100
VII	30	20	20	30	—	—	—	98—106
VIII	30	30	20	20	—	—	—	95—100
II	30	30	10	30	—	—	—	92—98
IX	30	35	15	20	—	—	—	90—100
X	30	40	15	15	—	—	—	90—95
XI	30	40	10	20	—	—	—	101—107
I	35	35	15	15	—	—	—	95—102
XII	30	35	15	—	20	—	—	85—91
XIII	30	30	10	—	30	—	—	91—99
III	30	40	15	—	15	—	—	85—90
XIV	30	30	10	—	—	30	—	95—103
XV	30	35	15	—	—	20	—	96—103
IV	30	40	15	—	—	15	—	95—102
V	30	35	15	—	—	—	20	100—110

butylowy, p-hydroksybenzoesan laurynowy, kwas p-hydroksybenzoesowy, p-hydroksybenzoesan oktylowy. Jako zmiękczacze można również stosować bisfenol A i związki podobne.

Oczywiście należy każdorazowo stosować takie zmiękczacze, które tolerowane są każdorazowo przez zastosowane kopoliamidy. Zmiękczacze można wrabiać w kopoliamidy w ten sposób, że się je miesza z kopoliamidami i ogrzewa do temperatur powyżej temperatury topnienia. W tych temperaturach można je na przykład wytłaczać, aby wytworzyć odpowiednie kształtki, jak nici, folie i podobne. Można również wytwarzać proszek.

Jeśli się stosuje kopoliamidy w postaci proszków, jest czasami celowe ten proszek kopoliamidowy zdyspergować w dyspersjach wodnych, nanosząc te dyspersje na przykład na części tekstylne przeznaczone do sklejanania, w szczególności materiały nakładkowe do części ubrań, na przykład przez punktowe naniesienie warstwy, następnie tak pokryte materiały tekstylne suszyć, spiekać, utrzymywać i zgrzewać na gorąco z materiałami poddanymi połączeniu, na przykład przez prasowanie tekstyliów żelazkiem do prasowania lub prasami do prasowania (porównaj np. DT-PS 2 007 971 i DT-AS 2 229 308). Dyspersje zawierają z reguły środki zagęszczające i stabilizujące, aby otrzymać dyspersje stabilne.

Można stosować znane środki zagęszczające i środki stabilizujące, na przykład polimeryczne kwasy organiczne, kwasy tłuszczowe o długim łańcuchu i podobne. Celowe jest stosowanie dyspersji słabo alkalicznych. Gdy stosuje się tego rodzaju dyspersje, jest szczególnie korzystnie nie stępiać z kopoliamidami, jak opisano wyżej, lecz dodawać zmiękczacze do dyspersji jako dalszy składnik.

Ilość zmiękczacza może wynosić w każdym razie do około 50 procent wagowych całkowitej ilości kopoliamidu i zmiękczacza. Szczególnie korzystnie ilość zmiękczacza wynosi do około 25 procent wagowych liczona na całkowitą ilość kopoliamidu i zmiękczacza.

Zwrócono już wyżej na to uwagę, że kopoliamidy według wynalazku mogą zawierać barwniki lub pozostałe zwykłe dodatki. W tym sensie mogą

kopoliamidy zawierać na przykład zwykle antyutleniające, środki zmniejszające palność (antypireny) i szczególnie wybielacze optyczne, jak też środki powodujące fluorescencję, które znane są jako dostępne produkty handlowe. Oczywiście należy stosować takie dodatki, które są trwałe w stosowanych temperaturach zgrzewania na gorąco.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kopoliamidów, zawierających kaprolaktam, laurynolaktam i adypinian sześciometylenodwuaminy, **znamienny tym**, że jako dalszy składnik podstawowy stosuje się sól sześciometylenodwuaminy z kwasem o wzorze  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ , w którym  $n$  równa się 7, 8, 10 lub 11, przy czym do kopolimeryzacji stosuje się mieszaninę o składzie kaprolaktam 25–35% wagowych, laurynolaktam 30–35% wagowych, adypinian sześciometylenodwuaminy 10–15% wagowych oraz sól sześciometylenodwuaminy z kwasem o wyżej podanym wzorze — 15–35% wagowych, kopolimeryzację prowadzi się w podwyższonej temperaturze i pod zwiększonym ciśnieniem, bez dostępu tlenu atmosferycznego, a po zakończeniu głównego procesu kopolimeryzacji mieszaninę poddaje się dodatkowej kondensacji pod normalnym ciśnieniem utrzymując temperaturę 250–300°C w ciągu 1–3 godzin.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że poddaje się kopolimeryzacji mieszaninę o składzie: kaprolaktam około 30% wagowych, laurynolaktam 30–35% wagowych, adypinian sześciometylenodwuaminy 10–15% wagowych oraz sól sześciometylenodwuaminy 15–35% wagowych.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się sól sześciometylenodwuaminy w ilości 20–30% wagowych.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się sól sześciometylenodwuaminy, w którym  $n$  równa się 7, 8 lub 10, a korzystnie gdy  $n$  równa się 7 albo 8.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kopolimeryzację prowadzi się w temperaturze 280–300°C pod ciśnieniem 10–15 atm.

