

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 12 (5)

IZDAN 1 DECEMBRA 1940

PATENTNI SPIS BR. 16312

E. I. Du Pont De Nemours and Co., Wilmington, U. S. A.

Postupak polimerizovanja.

Prijava od 24 aprila 1939.

Važi od 1 februara 1940.

Ovaj se pronalazak odnosi na polimerne materijale a naročito na poliamide.

Cilj ovog pronalaska sačinjava novi i koristan postupak za spravljanje jako kondenzovanih poliamida. Drugi cilj sastoji se u povećanju molekularne težine čvrstih poliamida bez promene njihovog fizičkog oblika. I, najzad, još jedan cilj pronalaska sastoji se u pretvaranju čvrstih poliamida, koji ne stvaraju vlakna u poliamide, koji stvaraju vlakna, a da se pri tome ne promeni njihov fizički oblik. Drugi ciljevi ovog pronalaska uvideće se već samim tokom ovog opisa.

Ovi se ciljevi postizavaju, kao što će se videti malo podrobnije u daljem opisu, pomoću jednog postupka u kojem se stepen polimerizovanja polimera vrste diamino-dvobazne kiseline, pojačava zagrevanjem polimera u čvrstom stanju, što će reći na temperaturi ispod tačke topljenja, ali dovoljno visokoj za proizvodnje polimerizovanja, i nastavljanjem toplotnog obrađivanja pod ovakvim polimerizujućim okolnostima sve dotle dok se ne dobije polimer željenih osobina.

Poliamidi na koje se ovaj postupak odnosi dobijaju se od diamina i dvobaznih kiselina i sačinjavaju jednu grupu nove klase veštačkih materijala, koji stvaraju vlakna, poznatih pod imenom „sintetičnih polimera linearne kondenzacije” i opisanih u americkom patentu br. 2,071,250. Ovi proizvodi (superpolimeri) imaju kristalnu prirodu. Oni se dobijaju zagrevanjem dvofunkcionih reagenasa pod okolnostima kondenzacionog polimerizovanja sve dotle, dok proizvod ne dobije dovolj-

no veliku molekularnu težinu, da bi mogao da ispolji osobine stvaranja vlakana. U slučaju poliamida o kojima se ovde radi u ulozi reagenasa pojavljuju se diamini i dvobazne kiseline, pri čemu ove poslednje obuhvataju i derivate, koji obrazuju amide i koji mogu da budu upotrebljeni umesto kiselina. Kao što je to opisano u pomenutom patentu polimeri, koji stvaraju vlakna, dobijaju se bilo na taj način što se reakcija sprovodi u prisustvu sredstva za rastvaranje ili pak zagrevanjem rastopljenog polimera, pri čemu je temperatura reakcije iznad tačke topljenja superpolimera i iznad tačke topljenja u međuvremenu stvorenih polimera sa manjom molekularnom težinom. U opisima docnijih pronalazaka istog pronalazača, koji se odnose naročito na gore pomenute poliamide, ponovo se podvlači, da se u odsustvu sredstva za rastvaranje ili kakve sredine završni stupanj reakcije mora da se sprovodi na temperaturi koja je iznad tačke topljenja superpoliamida.

Ovaj pronalazak da se sintetični poliamidi linearne kondenzacije, koji stvaraju vlakna, a spadaju u vrstu diamina-dvobaznih kiselina, mogu dobiti polimerizovanjem poliamida manje molekularne težine u čvrstom stanju potpuno je iznenađujući. Hemiske reakcije u čvrstom stanju zaista su retke i to neobično retke, tako da Ricci u časopisu Journal of American Chemical Society, br. 59, str. 1764 (1937) iznosi sa izvesnom sumnjom jedan zabeležen primer. Ova reakcija, koja sačinjava osnovu ovog pronalaska, naročito je korisna za pretvaranje poliamida, koji ne stvaraju vla-

kna (male molekularne težine) u poliamide (veće molekularne težine), koji stvaraju vlakna.

Kada se, kao što je opisano u gore navedenim patentima, diamin i dikarboksilna kiselina ili kakav derivat dvobazne karboksilne kiseline, koji daje amid, zajedno zagrevaju na temperaturama, koje stvaraju poliamide, iznad 120°C ., a prvenstveno između 180° i 300°C . pod okolnostima koje omogućuju uklanjanje sporednih proizvoda (vode u slučaju slobodne kiseline), obrazuje se poliamid, čija se molekularna težina povećava ukoliko se zagrevanje nastavlja. Povećanje molekularne težine praćeno je povećanjem svojstvenog viskoziteta, pri čemu se svojstveni viskozitet definiše kao u gore pomenutom patentu. Za vreme prvog stupnja reakcije poliamid koji se nalazi u reakcionoj masi ne ispoljava osobine stvaranja vlakana, ali ukoliko reakcija napreduje njegova se molekularna težina povećava sve dotle, dok on najzad ne stekne osobinu stvaranja vlakana. Ovi poliamidi, koji obrazuju vlakna, razlikuju se od onih sa manjom molekularnom težinom po tome, što se mogu raspoznati po njihovoj sposobnosti da se mogu pretvoriti u korisna tekstilna t. j. predivna vlakna, koja pri proučavanju pomoću X-zraka pokazuju orijentaciju vlakana. Poliamidi obično ne stiču osobine stvaranja vlakana sve dotle, dok njihov svojstveni viskozitet ne dostigne vrednost bar 0,4. Da bi se dobili najbolji proizvodi, koji će stvarati vlakna, potrebno je nastaviti reakciju sve dotle dok svojstveni viskozitet ne bude iznad 0,6.

Ovaj se pronalazak na prvom mestu odnosi na pretvaranje poliamida manje molekularne težine ili „na pola gotovih“ poliamida vrste diamin-dvobazna kiselina u poliamide, koji stvaraju vlakna. Do pola izrađeni polimeri, koji se upotrebljavaju kao polazni materijal, mogu da se spravljaju na razne načine. Tako se na primer mogu spraviti zagrevanjem monomernih reagenasa pod polimerizujućim okolnostima sa prekidanjem reakcije još dok je molekularna težina proizvoda relativno mala. Veoma zgodan način spravljanja do pola izrađenog polimera sastoji se u zagrevanju diamina i dvobazne kiseline pri temperaturi polimerizovanja, na primer $180-300^{\circ}\text{C}$., u zatvorenom sistemu u prisustvu vode, a pod okolnostima opisanim u američkoj prijavi rednog broja 160,191 podnetoj u ime E. W. Spanagel-a 20 avgusta 1937 g. Pod ovakvim se okolnostima neizostavno dobija poliamid male molekularne težine pošto se u prisustvu vode postiže stanje ravnoteže u kojem se poli-

merizovanje i hidroliza odigravaju u istom stepenu i ravnoteža je takva da se stvara proizvod male molekularne težine. Molekularna težina zavisi očigledno od količine vode. Svojstveni viskozitet poliamida spravljenih u prisustvu vode obično se kreće između 0,15 i 0,35.

Do pola izrađeni polimer, koji je obično potpuno krt i lako se pretvara u prah, zagreva se zatim u čvrstom stanju ispod njegove tačke topljenja, ali do temperature, koja je dovoljno visoka da bi izazvala polimerizovanje, pod okolnostima koje omogućuju uklanjanje vode ili drugih sporednih proizvoda dobivenih daljim polimerizovanjem. Reakcija treba da se izvodi prvenstveno u odsustvu kiseonika. Prolaženje kakvog inertnog gasa iznad ili oko čvrstog polimera potpomaže uklanjanje vode. Reakcija se može sprovesti takode i pod smanjenim pritiskom.

Iako se do polimerizovanja često dolazi već pri temperaturama od nekih 120° ona se ipak ne odigrava u primetnijem stepenu sve dotle dok temperatura ne dostigne 180°C . Većina poliamida vrste diamin-dvobazna kiselina imaju tačke topljenja iznad 180°C . tako da se pomoću postupka prema ovom pronalasku lako mogu pretvoriti u poliamide velike molekularne težine. Veoma korisnu vrstu poliamida predstavljaju poliamidi dobiveni iz diamina formule $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{RCH}_2\text{NH}_2$ i dikarboksilnih kiselina formule $\text{HOOCCH}_2\text{R}'\text{CH}_2\text{COOH}$ ili njihovih derivata, koji daju amide, pri čemu R i R' jesu divalentni ugljovodonični radikali, slobodni od olefinske i acetilenske nezasićenosti, a dužina lanca radikala R iznosi najmanje dva atoma. Naročito korisnu podvrstu u ovoj vrsti predstavljaju ona jedinjenja u kojima je $\text{R} = (\text{CH}_2)_x$ a R' je $(\text{CH}_2)_y$ pri čemu su x i y celi brojevi i x je najmanje 2. Prema tome u najradije prihvaćenom obliku izvođenja, ovaj pronalazak obuhvata pretvaranje poliamida male molekularne težine iz ovih vrsta u poliamide koji stvaraju vlakna, pomoću polimerizovanja u čvrstom stanju.

Sledeći primer, u kojem su svi delovi sračunati prema težini, posebno prikazuje ovaj pronalazak.

Autoklav od čelika, koji ne rđa napuni se smešom od 1,048 dela heksametilen diamonium adipata (soli dobivene iz heksametilendiamina i adipinske kiseline), 3,45 dela adipinske kiseline, 3,31 dela heksametilen diamonium acetata i 187 delova vode. Pošto se autoklav produva azotom, koji ne sadrži kiseonika, zatvori se i zagreva dva sata na temperaturi 225°C , pri čemu se stvori pritisak najviše $15,8\text{ kg/cm}^2$. Zatim se autoklav ohladi i izvadi vlažan do pola

izrađeni polimer (koji ne stvara vlakna). Ispitivanje uzorka ovog polimera pokazalo je da je njegov svojstveni viskozitet 0,27. Zatim se ovaj do pola izrađeni polimer zagreva u čvrstom stanju na temperaturi 259° C (4° ispod njegove tačke ključanja) u struji azota slobodnog od kiseonika. Zbog toga se svojstveni viskozitet polimera brzo povećava. Na kraju petnaestog minuta zagrevanja polimer pokazuje sposobnost stvaranja vlakana, a po navršetku 3 sata zagrevanja svojstveni viskozitet iznosi 0,9 i polimer daje izvanredna vlakna.

Pošto se poliamid pomenut u prethodnom primeru u odsustvu kiseonika topi približno na 263° C. On se može polimeri-

zovati na relativno visokim temperaturama, od kojih su 200 do 260° C. naročito korisne, tako da se vrlo brzo može polimerizovati u čvrstom stanju. Pronalazak se uopšte može primeniti na poliamide vrste diamin-dvobazna kiselina, ali se kod poliamida sa manjim temperaturama topljenja postiže manje preimućstava. Najkorisniji su poliamidi čija je tačka topljenja iznad 220° C. Za ove poliamide, kao i za one sa nižom tačkom topljenja najzgodnija je temperatura za 2 do 20° niža od tačke topljenja poliamida.

U sledećoj tablici naveden je izvesan broj pretstavnika poliamida, koji se mogu polimerizovati u čvrstom stanju prema postupku, koji sačinjava ovaj pronalazak.

Poliamid dobiven iz:

Tačka topljenja
poliamida °C.

Etilendiamin i sebacinska kiselina	254
Tetrametilendiamin i adipinska kiselina	278
Tetrametilendiamin i suberinska kiselina	250
Tetrametilendiamin i azelainska kiselina	223
Tetrametilendiamin i sebacinska kiselina	239
Tetrametilendiamin i undekandiona kiselina	208
Pentametilendiamin i maloninska kiselina	191
Pentametilendiamin i glutarinska kiselina	198
Pentametilendiamin i adipinska kiselina	223
Pentametilendiamin i pimelinska kiselina	183
Pentametilendiamin i suberinska kiselina	202
Heksametilendiamin i sebacinska kiselina	209
Heksametilendiamin i beta-metil adipinska kiselina	216
Heksametilendiamin i 1,2-cikloheksandiacetična kisel.	255
Oktametilendiamin i adipinska kiselina	235
Oktametilendiamin i sebacinska kiselina	197
Dekametilendiamin i ugljena kiselina	200
Dekametilendiamin i oksalna kiselina	229
Dekametilendiamin i sebacinska kiselina	194
Dekametilendiamin i parafenilen diacetična kiselina	242
Para-ksililendiamin i sebacinska kiselina	268
3-metil-heksametilendiamin i adipinska kiselina	180
3,3'-diaminopropiletar i adipinska kiselina	190

Tačke topljenja navedene u ovoj tablici bile su određene stavljanjem sitnih delića poliamida na zagrejani komad metala i posmatranjem temperature topljenja. Ako bi se poliamidi zagrevali u staklenoj cevi u odsustvu kiseonika zabeležene tačke topljenja bile bi za 5 do 20° više.

Umesto da se postupak prema ovom pronalasku primeni na poliamide dobivene iz jednog diamina i jedne dvobazne kiseline on se može primeniti na među-polimere dobivene iz smeša diamina i dvobaznih kiselina, koje bi sadržale više nego li dva reagensa. Međutim tačke topljenja ovakvih proizvoda obično su znatno niže nego li kod prostih poliamida, tako da njihovo polimerizovanje u čvrstom stanju pretstavlja dosta spor proces.

Ovaj se pronalazak može primeniti takođe i na polimerizovanje u čvrstom stanju poliamida, koji sadrže razna sredstva, koja menjaju njihovu prirodu, kao na primer sredstva za postizavanje plastičnosti, smole, pigmenti, bojila, sredstva protiv oksidisanja, ulja i t. d. Mogu se takođe pomešati dva ili više do pola spravljena polimera i zajedno polimerizovati dalje u čvrstom stanju.

Iako je obično najkorisnije da se ovaj pronalazak primeni na niži polimer u čvrstom stanju ili veoma sitno razdrobljenom, obim ovog pronalaska obuhvata ipak i polimerizovanje u čvrstom stanju poliamida u obliku vlakana, prediva, platna, čekinja, pantljika, tankih slojeva, šipki, kalupovanih proizvoda i t. sl.

U većini slučajeva poželjno je da konačno dobiveni poliamid bude „stabilan u pogledu viskoziteta“, t. j. relativno neosetljiv prema daljem polimerizovanju ili promeni viskoziteta prilikom zagrevanja. Ovo je naročito važno ako se poliamid iz rastopljenog stanja ima upredati u vlakna, čepke, pantljike, tanke trake ili t. sl. Za dobijanje viskozitetno postojanih poliamida mogu se upotrebiti razni postupci, koji su podrobnije opisani u prijavi rednog broja 74,811 podnetoj u Americi 16 aprila 1936 u ime W. H. Carothers-a, kao i u američanskoj prijavi rednog broja 83,809 podnetoj 5 juna 1936 u ime W. R. Peterson-a, tako se naprimer prilikom spravljanja poliamida može da se radi sa suviškom bilo diamina, bilo dvobazne kiseline. Drugi način sastoji se u dodavanju monofunkcionalnog derivata, koji obrazuje amid, naprimer kakve monokarboksilne kiseline ili monamina, reagensima, koji obrazuju amid. Može se takode upotrebiti i smeša sredstava za stabilizovanje ovih vrsta. Tako se u primeru sredstvo za stabilizovanje viskoziteta sastoji iz smeše adipinske kiseline i heksametilen diamonium acetata. Upotrebom odgovarajuće količine sredstva za stabilizovanje može se po volji udešavati konačna molekularna težina ili svojstveni viskozitet poliamida. Pri spravljanju poliamida namenjenih predenju vlakana obično je poželjno da se upotrebi dovoljna količina sredstva za stabilizovanje viskoziteta, da bi se polimerizovanje obustavilo kod svojstvenog viskoziteta 0,6 do 1,5. Iako se sredstvo za stabilizovanje viskoziteta radije dodaje početnim reagensima, koji se uzimaju za spravljanje poliamida ipak se ono može dodavati i do pola spravljenom polimeru.

Praktično izvođenje ovog pronalaska pretstavlja zgodan i ekonomičan postupak za pretvaranje poliamida manje molekularne težine u poliamide velike molekularne težine. Postupak se može sprovesti sa veoma jednostavnom opremom, pošto u njemu ne učestvuju nikakve tečnosti niti su potrebni veliki pritisci. Naročito je podesan za neprekidan rad.

Druga odlika, koju ovaj postupak ima u poređenju sa polimerizovanjem u rastopljenom stanju sastoji se u tome, što su potrebne niže temperature. Zbog ove niže temperature dobiveni proizvod sadrži manje proizvoda toplotnog razlaganja. Ovo pak poboljšava osobine polimera u pogledu predenja, pošto proizvodi razlaganja stvaraju klobuke prilikom predenja iz rastopljenog stanja.

Ovaj je pronalazak neobično podesan za spravljanje poliamida, koji stvaraju vla-

kna u jako sitnom stanju. Početni materijal, do pola spravljeni polimer, obično je potpuno krt, tako da se lako da razdrobiti do potrebnog stepena. Pošto se fizički oblik polimera za celo vreme polimerizovanja održava u čvrstom stanju ovaj pronalazak pruža zgodan postupak za proizvođenje jako usitnjenog višeg polimera. Međutim polimer velike molekularne težine spravljen polimerizovanjem u rastopljenom stanju teško se daje drobiti jer je veoma žilav.

Ovaj se pronalazak može praktično izvoditi u više prividno različitih oblika a da se pri tome ne izade iz obima iz zamisli samog pronalaska, pa se zbog toga naročito podvlači da se pronalazak ne ograničuje na kakav poseban oblik njegovog izvođenja već jedino na priložene patentne zahteve.

Patentni zahtevi.

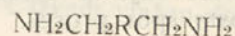
1. Postupak za proizvođenje jače kondenzovanih polimera iz poliamida manje molekularne težine, dobivenih iz diamina i dvobazne kiseline, naznačen time, što se ovaj poliamid zagreva do blizu njegove tačke topljenja i što se uklanjaju sporedni proizvodi reakcije kondenzovanja.

2. Postupak, naznačen time, što se poliamid, koji ne stvara vlakna, dobiven iz diamina i supstance iz klase koju sačinjavaju dikarboksilne kiseline i njihovi derivati, koji obrazuju amide, zagreva pri temperaturi polimerizovanja koja je ispod njegove tačke topljenja i pod okolnostima koje omogućuju uklanjanje sporednih proizvoda reakcije kondenzovanja i ovo se zagrevanje nastavlja sve dotle dok se ne stvori poliamid koji obrazuje vlakna.

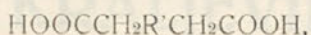
3. Postupak, naznačen time, što se iz diamina i dvobazne kiseline spravi poliamid koji ne stvara vlakna, ovaj se poliamid u veoma sitno razdrobljenom stanju zagreva na temperaturi polimerizovanja, koja je ispod njegove tačke topljenja, a pod takvim okolnostima, koje omogućuju uklanjanje sporednih proizvoda reakcije kondenzovanja i ovo se zagrevanje nastavlja sve dotle dok se ne obrazuje poliamid koji stvara vlakna.

4. Postupak prema zahtevu 1 naznačen time, što se tačka topljenja pomenutog poliamida sa manjom molekularnom težinom nalazi između 180°C i 300°C i što se zagrevanje vrši na temperaturi, koja je za 2 do 20°C niža od temperature topljenja poliamida.

5. Postupak prema zahtevu 2, naznačen time, što diamin odgovara formuli



a dikarboksilna kiselina odgovara formuli



u kojima su R i R' divalentni ugljovodonični radikali slobodni od olefinske i aceti-lenske nezasićenosti, a dužina lanca radika-la R iznosi najmanje dva atoma.

6. Postupak prema zahtevu 2, naznačen time, što se kao diamin uzima heksameti-len diamin a kao dikarboksilna kiselina — adipinska kiselina.

KLASA 12 (5)

INDUSTRIJSKE SVOJINE

IZDAN 1 DECEMBRA 1940

PATENTNI SPIS BR. 16314

E. I. Du Pont De Nemours and Co., Wilmington, U. S. A.

Postupak za poboljšanje svojstava kondenzacionih sintetičkih linearnih polimera.

Prijava od 1 maja 1939.

Važi od 1 februara 1940.

Ovaj se prometak odnosi na polimerne materijale i naročito na postupak za poboljšanje svojstava sintetičkih linearnih polimera.

Polimeri na koje se odnosi ovaj pro-metak opisani su u patentima S. A. D. No 2.070.230—253. Ovi polimeri, od kojih su naročito važni za svrhe ovog prometa, su polimeri, mogu se dovesti u oblik vlakna, koja se daju izvlačiti u hladnom stanju, tj. y, proizvodi proizvode materijale na izvlačenje, u vlakna koja imaju mekšu-larnu orijentaciju, a od tih vlakna. Vla-kna su orijentisanim molekulama su otpor-niji i elastičnija od vlakna sa neorijenti-sanim molekulama iz kojih se oni iz daju i mnogo su korisniji u proizvodnji materijala i vlakna. Poznati patenti otkri-vaju da se trake, paunjeke, vrpce, letovi i slični mogu izraditi od kondenzacionih sintetičkih linearnih polimera i ako se ovim materijala u hladnom stanju po-boljšaju u proizvodnom hladnog izvla-čnja ipak je takvo da se u proizvodnji hladno izvlačenje, kao novi postupak za p-dobivanje vlakna i postupak izvlačenja.

Često je ovog prometa da se materijale svojstva sintetičkih linearnih polimera namotaju u obliku trake, letova, vlakna i sličnog. Dugo je vremena ovog prometa izrada proizvoda, kod kojih su molekuli izjednačeni i su orijentisani od sintetičkih linearnih polimera. Ostale svrhe vide se iz slika 1 i 2.

Proizvodi smo da se svojstva sintetičkih linearnih polimera mogu biti poboljšati, namotavajući ih hladnom proizvodnje, postajući se za svrhe ovog prometa.

polimera. Ovaj mehanicki postupak za primenu namotavanja na vlakna ne koristi polimere, zbog čega se polimer pakuje u tekućem u povoljnom pravcu. Ovde su obavlja-ćena operacija kao izvlačenje ili valjanje, izvlačenje kroz valjke, istiskivanje pod visokim pritiskom kroz podizne otvore, prevođenje u kalupima i izvlačenje u kalupima. Ovde nije obavljaćeno hladno izvlačenje, pri kom se naprezanje na vlakna ne koristi. Ovaj postupak je jedino sredstvo za izvlačenje polimera da tekućem u povoljnom pravcu ili su obavljaćeni postupci, kod kojih se hladno izvlačenje i hladno obradi-vanje primenjuje istovremeno. Hladno pre-radivanje polimera, naročito hladno valja-nje, može se primeniti na masu polimera u obliku komada, koji se ne mogu do-vesti u hladno izvlačenje. Tako se letovi mo-gu namotati u potiskocima hladno izvla-ćenja, međutim smo pronašli, da se oni mogu do-vesti u valjke u proizvodnji sa orijentisanju molekulama. Na više hladno valjanje može da se razlikuje od orijentacije molekula, koja se primenjuje na vlakna, zbog toga što, ako vlakno pređe kroz valjanje, mogu izraditi materijal da tekućem u svo pravcu u pravcu od pravca ule pritiska. Razlika je tak, da je u nekom hladno valjanju nam-većina kristala raspoređena tako, da su molekuli kristala slični u smjeru sa usmerenom osom kristala ili molekula, a koja je u gla-vnoj operaciji sa proizvodnjom vlakna.

Smotavajući poznate polimeri, kao što su opisan u poznatim patentima, su deriva-ti kondenzacionih reakcija. Ovi se polimeri razlikuju od većine ugljovodni i plastičnih materijala. Može imati blaga točka top-

