



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

218770 ✓

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³
C 08 G 69/14

(22) Přihlášeno 30 07 80

(21) (PV 5342-80)

(40) Zveřejněno 30 07 82

(45) Vydáno 15 04 85

(75)

Autor vynálezu

ALIJEV RIZO ing., KONDELÍKOVÁ JAROSLAVA ing. CSc., PRAHA,
PROKOPOVÁ IRENA ing., NERATOVICE, KRÁLÍČEK JAROSLAV ing. DrSc.,
PRAHA

(54) Způsob hydrolytické kopolymerace 12-dodekanlaktamu se sedmi až devítičlennými laktamy ω -aminokyselin

1

2

Vynález se týká způsobu hydrolytické kopolymerace 12-dodekanlaktamu se sedmi až devítičlennými laktamy ω -aminokyselin. Podstata vynálezu spočívá v tom, že se kopolymerace provádí při teplotě 280 až 330° Celsia, přičemž koncentrace 12-dodekanlaktamu ve výchozí směsi je vyšší než 30 mol. % a koncentrace komonomerního sedmi až devítičlenného laktamu ω -aminokyseliny, jeho alkylsubstituovaného derivátu nebo směsi těchto laktamů je v rozmezí 0,1 až 70 mol. %.

Kopolymery připravené způsobem podle vynálezu naleznou použití zejména při výrobě vláken vstřikováním nebo vytlačováním, nebo je lze aplikovat jako textilní adheziva.

Vynález se týká způsobu kopolymerace 12-dodekanlaktamu se sedmi až devítičlennými laktamy ω -aminokyselin a jejich alkyl-substituovanými deriváty.

K přípravě polyamidů a kopolyamidů z cyklických laktamů lze použít různých iniciačních systémů, lišících se mechanismem vzniku polymeru. Průmyslově je dosud nejčastěji používána hydrolytická polymerace, iniciovaná vodou nebo látkami vodu uvolňujícími nebo ω -aminokyselinami. Je sice v porovnání například s aniontovým procesem mnohem pomalejší, ale není tak citlivá na přítomné stopové nečistoty, zejména vodu.

Obvyklé teploty, používané při hydrolytické polymeraci laktamů jsou 220 až 280 °C. Z řady sedmi- až třináctičlenných laktamů polymeruje nejpomaleji 12-dodekanlaktam. Tak například při teplotě 260 °C v přítomnosti 2 mol. % příslušné ω -aminokyseliny je rovnováhy monomer-polymer dosaženo při polymeraci 6-kaprolaktamu po 20 hodinách, 8-oktanlaktamu po 40 hodinách, ale u 12-dodekanlaktamu až po více než 500 hodinách. Rychlost polymerace laktamů se s teplotou zvyšuje. Této skutečnosti se využívá právě u 12-dodekanlaktamu, který lze polymerovat i při teplotě 330 °C, tedy při teplotě, která je o více jak 40 °C vyšší než stropní teplota polymerace sedmi- až devítičlenných laktamů. Tak například rovnovážný poly-12-dodekanlaktam lze při 300 °C v přítomnosti 2 mol. % kyseliny 6-aminokapronové získat již po 30 hodinách.

Vynález řeší způsob hydrolytické kopolymerace 12-dodekanlaktamu se sedmi- až devítičlennými laktamy ω -aminokyselin a jejich alkylsubstituovanými deriváty. Podstatou vynálezu je, že se kopolymerace provádí při teplotě 280 až 330 °C, přičemž koncentrace 12-dodekanlaktamu ve výchozí směsi je vyšší než 30 mol. % a koncentrace komonomerního sedmi- až devítičlenného laktamu ω -aminokyseliny, jako alkylsubstituovaného derivátu nebo směsi těchto laktamů je v rozmezí 0,1 až 70 mol. %.

Hydrolytická kopolymerace 12-dodekanlaktamu probíhá při teplotách vyšších než 280 °C z technologického hlediska přijatelnou rychlostí, přitom kopolymery jsou stabilní jak z hlediska depolymerace, tak i degradace; k pozvolnému poklesu molekulové hmotnosti rovnovážných kopolymerů dochází až po mnohohodinovém zahřívání na polymerační teplotu. Proto lze tyto kopolymery v závislosti na výchozím poměru složek zpracovávat na vlákna, vstřikováním, vytlačováním, ale i aplikovat jako adheziva, zejména textilní.

Základem výchozí směsi monomerů je 12-dodekanlaktam, jehož koncentrace ve směsi nemá být nižší než 30 mol. %, aby byl zaručen vznik termicky stabilního kopolymeru. Koncentrace sedmi- až devítičlenného komonomerního laktamu nebo směsi těchto laktamů se pohybuje od 0,1 do 70 mol. %.

Vynález je blíže popsán v několika následujících příkladech provedení.

Příklad 1

Do skleněné ampule bylo naváženo 2,54 g (50 mol. %) 12-dodekanlaktamu, 1,40 g (48 mol. %) 6-kaprolaktamu a 0,07 g (2 mol. %) kyseliny 6-aminokapronové. Reakční směs byla 2 hodiny evakuována při 20 °C/13 Pa a pak při tlaku 13 Pa ampule zatavena. Polymerace probíhala v hliníkovém bloku, temperovaném na $300 \pm 0,5$ °C. Rovnovážný kopolymer (92 % po extrakci methanolem) byl získán po 20 hodinách polymerace. Hodnota limitního viskozitního čísla roztoku kopolymeru v m-krezolu při 25 °C činila $[\eta] = 1,15$ ($k_H = 0,4$). Interval tání kopolymeru 132 až 138 °C.

Po 30 hodinách zahřívání tohoto kopolymeru při 300 °C/13 Pa kleslo limitní viskozitní číslo na hodnotu 1,10; po 70 hodinách na hodnotu 0,95.

Příklad 2

Směs 60 mol. % 12-dodekanlaktamu, 38 mol. % 8-oktalaktamu a 2 mol. % kyseliny 8-aminokaprylové byla polymerována způsobem, popsaným v příkladu 1 při teplotě 290 °C. Rovnovážný kopolymer (98 % po extrakci methanolem) o $[\eta] = 1,15$ byl získán po 30 hodinách polymerace. Interval tání 147 až 153 °C.

Příklad 3

Směs 70 mol. % 12-dodekanlaktamu, 27 mol. % 7-heptalaktamu s 3 mol. % kyseliny 6-aminokapronové byla polymerována způsobem, popsaným v příkladu 1, při teplotě 310 °C. Po 20 hodinách kopolymerace bylo získáno 95 % kopolymeru, po extrakci methanolem, o intervalu tání 154 až 160 °C.

Příklad 4

Směs 33 mol. % 12-dodekanlaktamu, 33 mol. % 8-oktanlaktamu, 32 mol. % 6-kaprolaktamu a 2 mol. % kyseliny 6-aminokapronové byla polymerována způsobem, popsaným v příkladu 1 při teplotě 300 °C. Rovnovážný kopolymer o intervalu tání 100 až 105 °C byl získán po 30 hodinách.

Příklad 5

Směs 30 mol. % 12-dodekanlaktamu, 30 mol. % 8-oktanlaktamu, 28 mol. % 6-kaprolaktamu, 2 mol. % kyseliny 6-aminokapronové a 10 mol. % 7-cyklohexyl-1-aza-2-cykloheptanonu byla polymerována způsobem, popsaným v příkladu 1, při teplotě 300 °C po dobu 30 hodin. Bylo získáno 96 % kopolymeru o intervalu tání 66 až 78 °C.

Příklad 6

Kopolymer byl připraven stejným způsobem jako v příkladu 5 s tím rozdílem, že

místo 7-cyklohexyl-1-aza-2-cykloheptanonu byla použita směs C-methylisomerů 8-kaprolaktamu (10 mol. %). Interval tání 95 až 100 °C.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob hydrolytické kopolymerace 12-dodekanlaktamu se sedmi- až devítičlennými laktamy ω -aminokyselin a jejich alkylsubstituovanými deriváty, vyznačený tím, že se kopolymerace provádí při teplotě 280 až 330 °C, přičemž koncentrace 12-dodekanlak-

tamu ve výchozí směsi je vyšší než 30 mol. procent a koncentrace komonomerního sedmi- až devítičlenného laktamu ω -aminokyseliny, jeho alkylsubstituovaného derivátu nebo směsi těchto laktamů je v rozmezí 0,1 až 70 mol. %.