



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

246664

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 23 04 85
(21) PV 2981-85

(51) Int. Cl.⁴
C 08 G 69/16

(40) Zveřejněno 13 03 86

(45) Vydáno 15 10 87

(75)
Autor vynálezu

KAŠÁKOVÁ RADKA ing., KONDELÍKOVÁ JAROSLAVA ing. CSc., PRAHA,
PROKOPOVÁ IRENA ing. CSc., NERATOVICE,
KRÁLÍČEK JAROSLAV ing. DrSc., PRAHA

(54) Způsob přípravy polyamidů, modifikovaných polyalkylenoxidy

Vynález se týká způsobu přípravy polyamidů, modifikovaných polyalkylenoxidy, která spočívá v polymeraci a kopolymeraci laktamů obecného vzorce $\text{NH}-(\text{CH}_2)_x-\text{CO}$, kde x je 3 až 11 v přítomnosti 0,1 až 25 hmot. procent, vztaheno na celkovou hmotnost laktamů a iniciátoru polyalkylenoxidu při teplotách 220 až 280 °C, která je iniciována ekvimolárními sloučeninami bezvodé kyseliny fosforečné s laktamy obecného vzorce $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{NH}-(\text{CH}_2)_x-\text{CO}$, kde x je 3 až 11 o koncentraci 0,1 až 20 mol %, vztaheno na směs laktamů a iniciátoru.

Vynález se týká způsobu přípravy polyamidů, modifikovaných polyalkylenoxidy.

Modifikace polyamidů polyalkylenoxidy, zejména polyethylenoxidem je využívána zvláště při přípravě polyamidových vláken ke zlepšení jejich antistatických vlastností. Polyalkylenoxidy se dávkuje buď k výchozí polymerační směsi, nebo k tavenině polyamidu před zvláknováním. Při druhém způsobu dochází pouze k fyzikální vazbě polyalkylenoxidu do polyamidu a výsledkem je (vzhledem k rozpustnosti polyalkylenoxidů ve vodě) nepermanentní antistatický účinek.

K chemické vazbě polyalkylenoxidu, tedy ke vzniku blokového kopolymeru polyamid-polyalkylenoxid by mohlo dojít nejspíše při polymeraci laktamů v jeho přítomnosti; stupeň zabudování polyalkylenoxidu je ale závislý na použitém mechanismu polymerace. Při nejběžnějším hydrolytickém mechanismu však obsah zabudovaného, to je chemicky vázaného polyalkylenoxidu v polyamidu 6 dosahuje hodnoty max. 2 hmot. %. Tento obsah lze poněkud zvýšit při acidolytickém mechanismu, avšak za současného značného poklesu polymeračního stupně (Cupák F., Kubánek V., Kondelíková J., Týřová I.: *Angew. Makromol. Chem.* 121, 1 /1984/).

Vznik blokového polymeru podporuje rovněž použití polyalkylenoxidu, jehož koncové hydroxylové skupiny byly nahrazeny reaktivnějšími, například aminovými (α, ω -diaminopolyalkylenoxid) nebo karboxylovými (α, ω -dikarboxypolyalkylenoxid) koncovými skupinami. V případě α, ω -diaminopolyethylenoxidu lze použít i aniontového mechanismu (čs. AO 206 086 /1979/). Příprava diamino- nebo dikarboxyderivátů je však technicky i ekonomicky náročná a nezaručuje stopercentní výměnu koncových skupin. Zbytkové hydroxylové skupiny pak vedou zejména při aniontovém mechanismu k nežádoucím vedlejším reakcím.

V současné době byly popsány nové iniciátory kationtové polymerace laktamů - sloučeniny bezvodé kyseliny fosforečné s laktamy ω -aminokyselin obecného vzorce $H_3PO_4 \cdot NH-(CH_2)_x-CO$, kde x je 3 až 11. Polymerace laktamů ω -aminokyselin, iniciovaná těmito sloučeninami, probíhá v závislosti na typu laktamu, koncentraci iniciátoru a teplotě rychlostí stejnou nebo vyšší nežli hydrolytická polymerace. Kromě toho část kyseliny fosforečné zůstává chemicky vázána v řetězci polyamidu a je nositelem některých zlepšených vlastností polyamidu, například snížení hořlavosti nebo zvýšení hydrofilnosti (Gomola R., Alijev R., Kondelíková J., Králíček J.: *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 4, 745 /1983/).

Tento vynález navazuje na uvedené výsledky. Jeho podstata spočívá v tom, že se iniciace polymerace a kopolymerace laktamů obecného vzorce $NH-(CH_2)_x-CO$, kde x je 3 až 11 v přítomnosti polyalkylenoxidů o koncentraci 0,1 až 25 % hmot., vztaženo na celkovou hmotnost laktamů a iniciátoru, provádí ekvimolární sloučeninou bezvodé kyseliny fosforečné s laktamy obecného vzorce $H_3PO_4 \cdot NH-(CH_2)_x-CO$, kde x je 3 až 11, při teplotě 220 až 280 °C. Jako polyalkylenoxid lze použít polyethylenoxid nebo jeho deriváty, zakončené aminoskupinami nebo karboxylovými skupinami.

Účinek způsobu spočívá v tom, že vzniklé poly- a kopolyamidy obsahují chemicky vázaný polyalkylenoxid, jehož obsah může být až několikanásobně vyšší než při hydrolytické polymeraci. Současně dochází ve srovnání s hydrolytickou polymerací při stejných polymeračních teplotách k výraznému urychlení procesu.

Obsah zabudovaného polyalkylenoxidu se zvyšuje s rostoucí koncentrací iniciátoru a při kopolymeraci dvou a více laktamů je závislý na poměru monomerních složek, zvyšuje se zejména se zvyšující se koncentrací 12-dodekanlaktamu při jeho kopolymeraci s 6-kaprolaktamem.

Polymerační stupeň vznikajících polymerů stoupá s klesajícím obsahem iniciátoru ve výchozí reakční směsi, takže lze tímto způsobem připravit širokou škálu kopolymerů od nízemolekulárních, které jsou práškovité a je možno je aplikovat například jako sorbenty nebo pro přípravu disperzí, až po vysokomolekulární, vhodné pro zvláknování, vstřikování a vytlačování.

Způsob podle vynálezu je dále blíže popsán na několika příkladech provedení. Všechny procentuální údaje vztahující se ke složení polymerující směsi jsou vztaženy na směs laktamů a iniciátoru.

P ř í k l a d 1

6-kaprolaktam byl polymerován v přítomnosti 0,7 mol % ekvimolární sloučeniny bezvodé kyseliny fosforečné s 6-kaprolaktamem (P-K1) a 2 hmot. % polyethylenoxidu o molární hmotnosti 1 000 při 256 °C pod atmosférou dusíku v polymeračním reaktoru, používaném pro hydrolytickou polymeraci. Po 10 hodinách polymerace, extrakci vodou a sušení bylo získáno 92 hmot. % polymeru o vnitřní viskozitě $[\eta] = 1,65$ (m-krezol, 25 °C) a obsahu zabudovaného polyethylenoxidu 1,6 hmot. %. Vlákno, připravené z tohoto polymeru se vyznačovalo vyšší nasáklivostí (0,4 %) a sorpcí vody (o 6 %).

P ř í k l a d 2

6-kaprolaktam byl polymerován v přítomnosti 5 mol % P-K1 a 10 hmot. % polyethylenoxidu o molární hmotnosti 1 000 (resp. 3 000) při 260 °C v zatavené evakuované skleněné ampuli. Po 2 hodinách polymerace, extrakci vodou a vysušení bylo získáno 72 hmot. % polymeru o $[\eta] = 0,57$ a obsahu ethylenoxidových jednotek v polymeru 4 hmot. % (resp. 66 hmot. % polymeru o $[\eta] = 0,47$ a obsahu ethylenoxidových jednotek 5,6 hmot. %). V polymeru zůstalo zároveň vázáno cca 0,5 hmot. % fosforu.

P ř í k l a d 3

12-dodekanlaktam byl polymerován v přítomnosti 2 mol % ekvimolární sloučeniny bezvodé kyseliny fosforečné s 12-dodekanlaktamem a 10 hmot. % polyethylenoxidu molární hmotnosti 1 000 při 280 °C 12 hodin způsobem, popsáným v příkladu 2. Bylo získáno 87 hmot. % polymeru o $[\eta] = 1,44$, který obsahoval 6,3 hmot. % ethylenoxidových jednotek (extrakce polymerizátu byla provedena methanolem).

P ř í k l a d 4

6-kaprolaktam byl polymerován v přítomnosti 0,4 mol % P-K1 a 5 hmot. % polyethylenoxidu o molární hmotnosti 1 000 při 260 °C po dobu 24 hodin způsobem, popsáným v příkladu 2. Bylo získáno 85,5 hmot. % polymeru o $[\eta] = 1,32$, ve kterém bylo chemicky vázáno 20 % z původního množství polyethylenoxidu.

P ř í k l a d 5

6-kaprolaktam byl polymerován v přítomnosti 20 mol % P-K1 a 20 hmot. % polyethylenoxidu o molární hmotnosti 3 000 při 260 °C po dobu 2 hodin způsobem, popsáným v příkladu 2. Bylo získáno 48,9 hmot. % práškového polymeru, ve kterém bylo chemicky vázáno 75 % z původního množství polyethylenoxidu.

P ř í k l a d 6

Kopolymerace směsi 6-kaprolaktamu, 12-dodekanlaktamu, P-K1 a polyethylenoxidu o molární hmotnosti 1 000 v poměru, uvedeném v tabulce I při 260 °C způsobem, popsáným v příkladu 2 (extrakce polymerizátu provedena methanolem) poskytla polymer, jehož výtěžek, složení a vlastnosti jsou popsány v tabulce I.

T a b u l k a I

| Kl | složení reakční směsi | | | doba polymerace h | obsah polymeru % | [η] | obsah PEO v polymeru hmot. % |
|----|-----------------------|---------|-----|-------------------------|------------------------|------------|------------------------------------|
| | mol % | hmot. % | | | | | |
| | Dl | P-Kl | PEO | | | | |
| 49 | 50 | 1 | 20 | 48 | 82,3 | 0,74 | |
| 49 | 50 | 1 | 10 | 48 | 86,6 | 1,02 | |
| 48 | 50 | 2 | 10 | 2 | 24,0 | 0,32 | 9,0 |
| | | | | 8 | 46,0 | 0,75 | 6,7 |
| | | | | 24 | 84,0 | 1,00 | 5,5 |
| 45 | 50 | 5 | 10 | 14 | 87,9 | 0,62 | |
| 89 | 10 | 1 | 10 | 48 | 82,6 | 0,80 | |
| 88 | 10 | 2 | 10 | 24 | 80,7 | | |
| 85 | 10 | 5 | 10 | 2,5 | 76,2 | 0,50 | |
| 69 | 30 | 1 | 10 | 48 | 85,9 | 0,91 | |
| 65 | 30 | 5 | 10 | 4 | 71,7 | 0,57 | |

Kl značí 6-kaprolaktam, Dl 12-dodekanlaktam a PEO polyethylenoxid

P ř í k l a d 7

Kopolymerace směsi 35 mol % 6-kaprolaktamu, 30 mol % 12-dodekanlaktamu, 30 mol % směsi izomerů C-methyl-6-kaprolaktamu, 5 mol % P-Kl hmot. % polyethylenoxidu o molární hmotnosti 1 000 při 260 °C po dobu 18 hodin byla provedena způsobem, popsaným v příkladu 2 (extrakce polymerizátu byla provedena methanolem). Bylo získáno 44,6 % práškového polymeru o b.t. 119 až 120 °C.

P ř í k l a d 8

Kopolymerace směsi 32 mol % 6-kaprolaktamu, 32 mol % 8-oktanlaktamu, 32 mol % 12-dodekanlaktamu, 4 mol % P-Kl a 25 hmot. % polyethylenoxidu o molární hmotnosti 1 000 při 280 °C po dobu 18 hodin byla provedena způsobem, popsaným v příkladu 2 (extrakce polymerizátu provedena methanolem). Bylo získáno 59,8 % práškového polymeru, ve kterém bylo chemicky vázáno 60 % z původního množství polyethylenoxidu.

P ř í k l a d 9

Kopolymerace směsi 10 mol % 2-pyrrolidonu, 85 mol % 6-kaprolaktamu, 5 mol % ekvimolární sloučeniny bezvodé kyseliny fosforečné s 2-pyrrolidonem a 15 hmot. % polyethylenoxidu o molární hmotnosti 3 000 při 220 °C po dobu 20 hodin byla provedena způsobem, popsaným v příkladu 2. Bylo získáno 82 % polymeru, ve kterém bylo chemicky vázáno 55 % z původního množství polyethylenoxidu.

P ř í k l a d 10

6-kaprolaktam byl polymerizován v přítomnosti 5 mol % P-Kl a 20 hmot. % α, ω -diaminopolyethylenoxidu o molární hmotnosti 800 při 260 °C po dobu 2 hodin. Bylo získáno 71 hmot. % polymeru o [η] = 0,58 a obsahu polyethylenoxidu 12,7 hmot. %. Byl-li za jinak stejných podmínek místo α, ω -diaminopolyethylenoxidu použit α, ω -dikarboxypolyethylenoxid, bylo získáno 65 hmot. % polymeru o [η] = 0,61, který obsahoval 18,5 hmot. % polyethylenoxidu.

P ř í k l a d 11

Kopolymerace směsi 45 mol % 6-kaprolaktamu, 50 mol % 12-dodekanlaktamu, 5 mol % P-Kl, 15 hmot. % polyethylenoxidu o molární hmotnosti 1 000 a 5 hmot. % polypropylenoxidu o molární

hmotnosti 1 000 při 260 °C po dobu 18 hodin byla provedena způsobem, popsáným v příkladu 2 (extrakce polymerizátu provedena methanolem). Bylo získáno 78,9 hmot. % práškového polymeru o $[\eta] = 0,54$. Byl-li použit namísto polyethylenoxidu pouze polypropylenoxid v množství 5 hmot. procent a polymerace probíhala 6 hodin, bylo získáno 79,2 hmot. % polymeru o $[\eta] = 0,49$.

P ř í k l a d 12

6-kaprolaktam byl polymerován v přítomnosti 10 mol % P-K1 a 5 hmot. % polybutylenoxidu při 230 °C po dobu 5 hodin způsobem, popsáným v příkladu 2. Bylo získáno 71,2 hmot. % práškového polymeru.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob přípravy polyamidů, modifikovaných polyalkylenoxidy polymerací a kopolymerací laktamů obecného vzorce $\text{NH}-(\text{CH}_2)_x-\text{CO}$, kde x je 3 až 11 v přítomnosti polyalkylenoxidů v množství 0,1 až 25 hmot. %, vztaženo na celkovou hmotnost laktamů a iniciátoru, vyznačený tím, že se iniciace polymerace a kopolymerace provádí ekvimolární sloučeninou bezvodé kyseliny fosforečné s laktamy obecného vzorce $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{NH}-(\text{CH}_2)_x-\text{CO}$, kde x je 3 až 11 při teplotách 220 až 280 °C.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že se jako polyalkylenoxidu použije polyethylenoxidu.

3. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že se jako polyalkylenoxidů použije jejich derivátů, zakončených aminoskupinami nebo karboxylovými skupinami.