



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

202 790

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 05 10 78
(21) PV 6465-78

(51) Int. Cl.³ G-08 G-69/24

COXD 207/24
C08G 09/24

(40) Zveřejněno 30 05 80

(45) Vydáno 01 06 83

(75)

Autor vynálezu

RODA JAN ing. CSc., PRAHA

BROŽEK JIŘÍ, PETROVICE

KRÁLÍČEK JAROSLAV doc. ing. DrSc., PRAHA

(54)

Způsob přípravy aktivátoru aniontové polymerace 2-pyrrolidonu

1

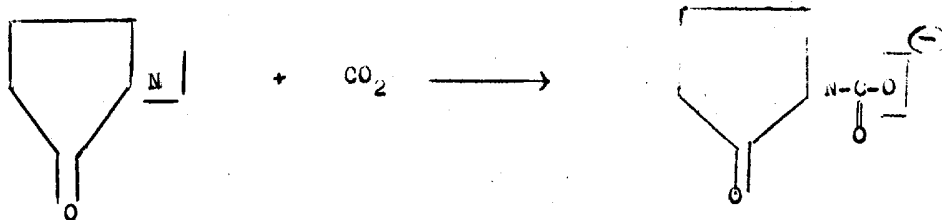
Vynález se týká způsobu přípravy aktivátoru aniontové polymerace 2-pyrrolidonu působením kysličníku uhličitého.

Působením plynného kysličníku uhličitého nebo látek, které za podmínek polymerace kysličník uhličitý uvolňují, je možné urychlit aniontovou polymeraci řady laktamů, což je popsáno u 6-karolaktamu, 8-kaprylolaktamu, 9-enantholaktamu nebo 12-lauroolaktamu. V případě 2-pyrrolidonu byl potvrzen výjimečný efekt kysličníku uhličitého, vznik termicky stabilního polypyrrolidonu, který lze bez velkých problémů zvláknovat z taveniny.

Polymerace 2-pyrrolidonu aktivovaná kysličníkem uhličitým je již předmětem řady patentů; dávkování kysličníku uhličitého do předem připravené směsi alkalické soli 2-pyrrolidonu ve 2-pyrrolidonu se v naprosté většině případů provádí zaváděním plynného kysličníku uhličitého do směsi. To přináší nejen technologické komplikace, ale ovlivňuje částečně i reprodukovatelnost polymeračního procesu a tím i kolísání požadovaných vlastností polymeru; je to způsobeno obtížnou reprodukovatelností procesu ovlivňovaného kromě vlastní reakce i mícháním, charakterem zaváděcí trysky atd.

V reakční násadě pravděpodobně probíhá reakce podle následujícího schématu

202 790



za vzniku N-karboxylátu 2-pyrrolidonu. Vznikající sloučenina obsahuje strukturu blízkou N-acyllaktamové a má aktivující účinek; vzhledem k její omezené rozpustnosti a značnému ovlivnění kyselosti systému (sloučenina je solí karboxylové kyseliny) probíhá polymerace pomalu a nemá výraznou rychlou homogenní fázi.

Izolace sloučeniny kysličníku uhličitého s draselnou nebo sodnou solí 2-pyrrolidonu byla popsána pouze v US pat. č. 3 721 652; ovšem podle uvedených údajů nebyla látka chemickým individuem. Především její izolace byla provedena pod stropní teplotu polymerace, i když v organickém rozpouštědle, takže byla nepochybně znečištěna nízkomolekulárním polymerem. V patentu uvedený způsob přípravy nelze také považovat za průkazný vzhledem k popísaným hygroskopičností produktu, která je v rozporu s jeho skutečnými vlastnostmi.

Uvedené nedostatky odstraňuje způsob přípravy aktivátoru aniontové polymerace 2-pyrrolidonu sumárního vzorce $C_5H_9O_3N.Me$, kde Me je lithium, sodík nebo draslík, z roztoku alkalické soli 2-pyrrolidonu ve 2-pyrrolidonu působením kysličníku uhličitého podle vynálezu. Podstata vynálezu spočívá v tom, že se reakce provádí za teploty od 80 do 130 °C a vzniklý karboxylát se izoluje srážením inertním organickým rozpouštědlem, které je pro 2-pyrrolidon rozpouštědlem a pro karboxylát srážedlem, výhodně xylenem nebo toluenem. Nejprve se připraví 2 až 20 mol. % ní, nejlépe 5 až 10 mol. % ní, roztok alkalické soli 2-pyrrolidonu ve 2-pyrrolidonu obvyklými postupy, jako například reakcí 2-pyrrolidonu s hydroxidy nebo alkoxidy alkalických kovů, potom se při teplotě 80 až 130 °C, nejlépe při 90 °C, zavádí 1 až 60 min. kysličník uhličitý až proběhne kvantitativní reakce alkalickou solí laktamu a kysličníkem uhličitým a vzniklý karboxylát 2-pyrrolidonu se srazí vhodným organickým rozpouštědlem, v němž je nerozpustný, ale ve kterém je rozpustný 2-pyrrolidon. Nejvhodnější jsou uhlovodíky, například aromatické, jako xylene nebo toluen. Po několikanásobném promytí sloučeniny zvoleným nebo jiným bezvodým rozpouštědlem, například tetrahydrofuranem nebo dioxanem, se čistý karboxylát získá sušením za sníženého tlaku při teplotě okolí v inertní atmosféře.

Předností způsobu podle vynálezu je příprava chemicky čistého individua, což bylo potvrzeno elementární analýzou, měřením molekulové hmotnosti konduktometrickou titrací a infračervenými spektry. Podstatou přípravy aktivátoru podle předkládaného vynálezu je jeho výroba za podmínek, kdy nedochází k polymeraci, tedy nad stropní teplotou polymerace. Dolní teplotní hranice je tedy 80 °C, většinou ale 90 °C, což je obvyklá teplota destilace 2-pyrrolidonu při 13 Pa; horní teplotní hranice přípravy - 130 °C - je určena tepelnou dekarboxylací karboxylátu 2-pyrrolidonu. Uvedený způsob umožňuje přípravu definovaného aktivátoru aniontové polymerace 2-pyrrolidonu. Zavedením takto připraveného aktivátoru

lze dosáhnout zvýšení reprodukovatelnosti polymeračního procesu.

Vynález je blíže objasněn v několika následujících příkladech.

Příklad 1

106 g 2-pyrrolidonu (1,25 mol.) a 13 g 16,5 %ního roztoku KOH v metanolu (0,038 mol.) bylo smícháno pod ochranou inertní atmosférou argonu. Metanol, reakční a zbytková voda byly oddestilovány při 1,6 kPa a 36 °C, 20 g 2-pyrrolidonu bylo oddestilováno při 13,3 Pa a 85 °C. Po skončení destilace a napuštění aparatury inertním plynem byla směs draselné soli 2-pyrrolidonu a 2-pyrrolidonu sycena 30 min. plynným kyslíčnickem uhličitým, který byl vyvíjen z tuhého kyslíčnicku uhličitého a dosušován aktivovanými molekulárními sítí.

Po zreagování ekvimolárního množství kyslíčnicku uhličitého a draselné soli 2-pyrrolidonu (kontrola vážením) byl při 90 °C vzniklý karboxylát 2-pyrrolidonu vysrážen přidavkem 100 ml bezvodého xylenu, který byl pod inertní atmosférou spolu s nezreagovaným 2-pyrrolidonom odsát. Potom byla bílá sraženina dekantována 6 x 40 ml xylenu a rozpouštědlo odsáváno pod inertní atmosférou skleněnou fritou. Připravený karboxylát 2-pyrrolidonu byl sušen při 25 °C a 13,3 Pa (atmosféra dusíku) do konstantní hmotnosti. Získaný bílý krystalický prášek měl molekulovou hmotnost (titračně) 166,2 (teor. 167,2), elementární analýza: C - 35,91 % (teor. 35,91 %), H - 3,62 % (3,92 %), N - 8,26 % (8,38 %), teplota tání 185 °C. Výtěžek 95 %.

Příklad 2

Bylo necháno zreagovat 1200 g 2-pyrrolidonu s 200 g 20 %ního metanolickeho roztoku hydroxidu draselného. Po oddestilování 200 g 2-pyrrolidonu bylo vyizolováno, stejně jako v příkladu 1 působením toluenu, 160,5 g karboxylátu 2-pyrrolidonu, tj. 93,4 %. Molekulová hmotnost zjištěná konduktometrickou titrací, byla 166,7 (teor. 167,2).

Příklad 3

Stejně jako v příkladě 2, byla provedena reakce mezi metanolickým roztokem hydroxidu draselného 2-pyrrolidonom a kyslíčnickem uhličitým. Po dosrážení vzniklého N-karboxylátu 2-pyrrolidonu přebytkem xylenu, byla reakční směs ochlazena na 25 °C a po odsátí matečného louhu byly krystaly promyty opakovaně (4 x 200 ml) suchým tetrahydrofuranem. Výtěžek 91,2 %.

Příklad 4

Reakční násada a provedení byly stejné jako v příkladu 2. Izolace provedena tak, že vzniklá sraženina karboxylátu 2-pyrrolidonu byla odsáta na fritě při 105 °C v inertní atmosféře a odsátý 2-pyrrolidon recyklován k další výrobě. Získané krystaly na fritě pod inertem promyty 5 x 150 ml bezvodého dioxanu; nejprve sušeny prosáváním inertního plynu,

202 780

později vakuově. Výtěžek 90,1 %.

Příklad 5

Ze 115,2 g 2-pyrrolidonu (1,35 mol.) a 9,0 g 19,8 %ního (hmotnostně) roztoku hydroxidu litného ve vodě bylo oddestilováno 25,0 g 2-pyrrolidonu a vody při 14 Pa a 90 °C a potom při shodné teplotě do teoretického nasycení zaváděn plynný kysličník uhličitý (viz příklad 1). Během reakce došlo k vyčeření původní suspenze. Litný karboxylát 2-pyrrolidonu byl působením xylenu sražen a dále izolován jako v příkladu 1. Vzhledem ke značné rozpustnosti litného karboxylátu ve směsi 2-pyrrolidonu a xylenu byla jeho izolace časově náročná, neboť izolovaná sloučenina pomalu z roztoku krystalovala; výtěžek 69,2 %. IČ spektry a elementární analýzou bylo nalezeno, že izolovaný litný karboxylát krystaluje v ekvimolárním poměru s 2-pyrrolidonem; molekulová hmotnost (titračně) 222,9 (teor. 220,2), elementární analýza: C - 49,10 % (teor. 49,04 %), H - 5,95 % (6,18 %), N - 12,72 % (12,62 %).

Příklad 6

Po smíchání v inertní atmosféře 7,6 g vodného roztoku hydroxidu sodného (11,9 mol. hydroxidu sodného na 1 g roztoku) a 168,8 g 2-pyrrolidonu bylo při 80 °C a 13 Pa oddestilováno 95,0 g 2-pyrrolidonu a vody. Při 90 °C byl roztok sodné soli 2-pyrrolidonu ve 2-pyrrolidonu sycen 1 hod. vysušeným plynným kysličníkem uhličitým (viz příklad 1) o průtoku 215 ml/min. Za shodné teploty bylo přidáno 100 ml suchého xylenu, po odsátí čirého matečného louhu dále dekantováno 4 x 40 ml xylenu; připravená bílá jemná sraženina byla ještě pod inertem na fritě promyta 3 x 20 ml xylenu. Po sušení bylo získáno 19,0 g bílého velmi jemného prášku, jehož elementární analýza a molekulová hmotnost zjištěná titračně souhlasila s teoretickými hodnotami.

Příklad 7

Podle příkladu 6 bylo necháno zreagovat 1100,0 g 2-pyrrolidonu, 114,0 g 50 %ního vodného roztoku hydroxidu sodného a oddestilováno 150,0 g 2-pyrrolidonu a vody. Po prvním promytí toluenem byl produkt izolován na fritě opakovaným promýváním suchým dioxanem. Výtěžek 82,7 %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy aktivátoru aniontové polymerace 2-pyrrolidonu sumárního vzorce $C_5H_6O_3N.Me$, kde Me je lithium, sodík nebo draslík, z roztoku alkalické soli 2-pyrrolidonu ve 2-pyrrolidonu působením kysličníku uhličitého, vyznačený tím, že se reakce provádí za

teploty od 90 do 130 °C a vzniklý karboxylát se izoluje srážením inertním organickým rozpouštědlem, které je pro 2-pyrrolidon rozpouštědlem a pro karboxylát srážedlem, výhodně toluenem a xylenem.