

NORGE

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 130116



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

(51) Int. Cl. C 08 g 20/16

(52) Kl. 39b⁵-20/16

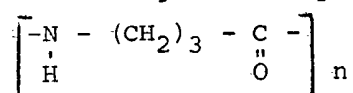
(21) Patentsøknad nr.	2241/70
(22) Inngitt	9.6.1970
(23) Løpedag	9.6.1970
(41) Søknaden alment tilgjengelig fra	10.12.1971
(44) Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt	8.7.1974
(30) Prioritet begjært fra:	-

-
- (71)(73) Radiation Research Corporation, (a Corporation of Delaware),
649 Hope Street, Stamford, Conn. 06907, USA.
- (72) Carl E. Barnes, 482 Trinity Pass,
New Canaan, Conn., USA.
- (74) Siv.ing. Sigrun E. Græsbøll.
- (54) Fremgangsmåte for fremstilling av en
smelteekstruderbar polymer av 2-pyrro-
lidon.

Oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte for fremstilling av en smelteekstruderbar polymer av 2-pyrrolidon, hvorved 2-pyrrolidon polymeriseres i nærvær av en alkalisk polymerisasjonskatalysator og en polymerisasjonsaktivator.

Fremgangsmåter for polymerisasjon av 2-pyrrolidon for fremstilling av polypyrrolidon har tidligere vært beskrevet, for eksempel i U.S.-patenter nr. 2 638 463, 2 809 958 og 2 891 038. Generelt omfatter disse metoder polymerisasjon av 2-pyrrolidon i nærvær av en alkalisk polymerisasjonskatalysator, om ønsket med en aktivator.

Polymeren dannet av 2-pyrrolidon antas å være et lineært polyamid som er kjent som nylon-4 og har følgende strukturformel:



Polymeren kan formes til bånd, filmer, formede gjenstander og fibre. På grunn av dens hydrofile egenskaper, som sterkt ligner de hydrofile egenskaper hos bomull og silke, har nylon-4 i lang tid vært antatt å ha en stor kommersiell verdi. Eksempelvis far-
ges tekstiler fremstilt av nylon-4, i motsetning til andre for tiden tilgjengelige syntetiske fibre, like lett som bomull, de kan strykes ved samme temperaturer som bomull, utlader hurtig statiske ladninger, og spesielt er de like behagelige i bruk som bomull og ull.

Nylon-4-fiber har imidlertid ikke oppnådd kommersiell betydning, primært på grunn av vanskeligheter som man støter på i anstrengelsene for å fremstille fiberen ved hjelp av den økonomiske smeltespinnemetode. Som eksempelvis beskrevet i U.S.-patent nr. 3 076 774, har de høye temperaturer som kreves for smeltespinneprosessen, resultert i spaltning av polymeren, og foruten lavt utbytte har kvaliteten av de smeltespunne fibre vært mindreverdige. Følgelig har det vært nødvendig å ty til enten tørre eller våte spinnemetoder under anvendelse av en løsning av polymeren i et egnet løsningsmiddel. Løsningsmidler for nylon-4 er ofte kostbare og gjenvinningsmetodene derav likeså. Resultatene er derfor blitt at, selv om nylon-4 er potensielt lav i pris, har fibre fremstilt fra løsninger vært av dårlig kvalitet eller prohibitivt kostbare.

Det er derfor et formål med foreliggende oppfinnelse å fremstille polymerer av 2-pyrrolidon som kan omdannes til nyttige formede gjenstander slik som fibre, filamenter, stenger, bust, filmer, bånd og lignende ved billige metoder for smelteekstrudering.

Et ytterligere formål med oppfinnelsen er å tilveiebringe en hvit polymer av 2-pyrrolidon som kan utsettes for smelteekstrudering.

Nok et ytterligere formål med oppfinnelsen er å tilveiebringe en høymolekylær polymer som har en snever molekylvektfordeling og som er fri for lite ønskelig lavmolekylært materiale.

Andre formål og fordeler ved oppfinnelsen vil fremgå av den følgende beskrivelse av samme.

Generelt utøves oppfinnelsen ved tilveiebringelse av en

ny polymer av 2-pyrrolidon som har et dispersjonsforhold på ikke mer enn ca. 5. Dispersjonsforholdet er forholdet mellom den vektsmidlere molekylvekt (M_w) og den antallsmidlere molekylvekt (M_n). Dispersjonsforholdet kan beregnes ved å dividere den vektsmidlere molekylstørrelse (A_w) med den antallsmidlere molekylstørrelse (A_n). En foretrukken klasse polymerer har et dispersjonsforhold på ikke mer enn ca. 5 og en egenviskositet på ca. 3 til ca. 5.

Det er funnet at polymerer av 2-pyrrolidon som har et dispersjonsforhold ikke over ca. 5 kan smeltespinnes til fibre av fineste kvalitet, mens tidligere polymerer derimot, som hadde et dispersjonsforhold langt i overkant av 5, generelt ikke kunne smeltespinnes. Det er også funnet at molekylvektsfordelingskurvene til disse nye polymerer har typisk fasong som Gauss' fordelingskurve.

2-pyrrolidonpolymerene som fremstilles i henhold til foreliggende oppfinnelse har et dispersjonsforhold på ikke mer enn ca. 5, f.eks. 2,5 - 3,5. Dessuten har disse 2-pyrrolidonpolymerene karakteristisk en egenviskositet på minst 2, f.eks. minst ca. 2,5 og kan variere så høyt som opp til ca. 8 til ca. 10 deciliter pr. gram mens tidligere polymerer derimot ikke har oppnådd så høye viskositeter. Polymerene som fremstilles i henhold til oppfinnelsen har et foretrukket område for egenviskositet på fra ca. 3 til ca. 5.

2-pyrrolidonpolymerene som fremstilles i henhold til foreliggende oppfinnelse oppviser en markert økning i varmestabilitet sammenlignet med tidligere polymerer på området, hvilket er spesielt viktig ved dannelsen av fibre ved smelteekstrudering.

Det første U.S.-patent hvor 2-pyrrolidonpolymerer beskrives ble meddelt i 1953. Mens 2-pyrrolidonpolymerer siden da har vært underkastet en utstrakt forskning, har det aldri vært åpenbart slike polymerer som har de samme karakteristika som de nye polymerer som fremstilles i henhold til oppfinnelsen.

Eksempelvis har tidligere 2-pyrrolidonpolymerer karakteristisk hatt skrå molekylvektsfordelingskurver på grunn av en betraktelig mengde tilstedeværende lavmolekylære polymerer. Dette uønskede område i molekylstørrelse tilkjennegis ved usedvanlig høye dispersjonsforhold M_w/M_n , hvilket for tidligere 2-pyrrolidonpolymerer strakte seg fra ca. 15 til så høyt som 70.

Disse egenskaper står i skarp kontrast til de samme egenskaper hos de fiberdannende polymerer som nu er i kommersiell bruk, slik som nylon-6, nylon-6,6, polyestere, osv., som alle

har Gauss' molekylvektsfordelingskurver og dispersjonsforhold som varierer fra ca. 2,0 til 4,0.

Mens oppfinneren ikke ønsker å være bundet til noen spesiell teori, antas det at en av grunnene til at tidligere kjente polymerer av 2-pyrrolidon var meget vanskelig, for ikke å si umulig, å smelteekstrudere til filmer eller fibre var nærværet av store mengder lavmolekylære sorter. Til tross for forsøk på stabilisering ved bruk av spesielle "endegrupper", depolymerisertes disse lavmolekylære sorter lett ved de temperaturer som anvendes ved smelteekstrudering, hvilket bevirket dannelsen av spaltningsprodukter som virket som løsningsmidler for eventuelle høyermolekylære fraksjoner som måtte være tilstede, hvilket gjorde smelteekstruderingen vanskelig eller umulig.

Den nye 2-pyrrolidonpolymer som fremstilles i henhold til oppfinnelsen har en snever molekylvektsfordeling med mest høymolekylære sorter uten vesentlig nærvær av lavmolekylært materiale, og det er funnet at den nye polymer i henhold til oppfinnelsen er ideelt egnet for smelteekstrudering til filmer eller fibre. Polymeren kan også anvendes som støpepulver. Formede gjenstander laget av polymeren, enten støpte produkter eller filmer og fibre, viser sterkt forbedrede styrkeegenskaper under samtidig bibehold av de andre utmerkede egenskaper som 2-pyrrolidonpolymerer har.

Det er også et trekk ved den nye polymer som fremstilles i henhold til oppfinnelsen at den, mens polymerens molekylvekt er merkbart øket, fortsatt er en hvit polymer som oppfyller de høyeste krav til hvithet. Dette er faktisk bemerkelsesverdig, siden tidligere forsøk på oppnåelse av høymolekylære polymerer vanligvis resulterte i en gulaktig eller på annen måte misfarget nylon-4-polymer. Et annet bemerkelsesverdig forhold ved foreliggende oppfinnelse er at den høye molekylvekt og den hvite kulør oppnås konsekvent, hvilket for første gang gjør det mulig kommersielt å fremstille smeltespinnbare nylon-4-polymerer.

Fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen er karakterisert ved at det som polymerisasjonsaktivator anvendes karbondioksyd. Eksempelvis kan polymerisasjonen utføres ved å la CO_2 boble gjennom en blanding av 2-pyrrolidon og et alkalimetallsalt av 2-pyrrolidon, f.eks. natrium- eller kaliumpyrrolidonat, idet alkalimetallpyrrolidonatet virker som en alkalisk polymerisasjonskatalysator.

Den nye polymer kan også fremstilles ved å la CO_2 reagere med alkalimetallsaltet av 2-pyrrolidon under dannelsen av et addukt av CO_2 og alkalimetallpyrrolidonat, og så polymerisere 2-pyrrolidonmonomeren i nærvær av adduktet.

Selv om faktisk hver eneste oksygenholdig forbindelse har vært foreslått som aktivator, har det aldri tidligere vært foreslått å bruke karbondioksyd ved polymerisasjonen av 2-pyrrolidon. Selv om det i U.S.-patent nr. 2.907.755 foreslås å bruke karbonmonoksyd som en ko-katalysator (aktivator) ved polymerisasjonen av 2-pyrrolidon, nevnes det faktisk ingen annen forbindelse for bruk til å aktivere katalysatoren.

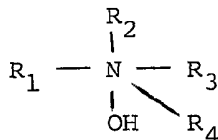
Karbondioksyd har vært anvendt som aktivator, eller ko-katalysator, ved polymerisasjon av laktamer som har 6 eller flere karbonatomer i ringen, i nærvær av alkalimetaller, spesielt natriummetall, som katalysator se f.eks. S. Chrzczonek og B. Ostaszewski, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim. 13 (2), 85-8 (1965) som beskriver polymerisasjonen av Zeta-enantolaktam i nærvær av enten karbondioksyd eller et acyl-laktam som aktivator. Se også Mezhdunar Simpozium P Makromolekul. Khim., Dokl. Moskva 1960 Sekteiya 2, 497-503, hvor Chrzczonek m.fl. beskriver polymerisasjonen av kapryl-laktam, enantolaktam og kaprolaktam under anvendelse av natriummetall og karbondioksyd. På basis av dette arbeide beskrives i britisk patent nr. 1.060.747 polymerisasjonen av lauro-laktam i nærvær av natriummetall og karbondioksyd. Imidlertid har det aldri vært foreslått en polymer av 2-pyrrolidon som har den snevre molekylvektfordeling som polymeren som fremstilles i henhold til oppfinnelsen. Det eksisterer dessuten et antall patenter hvor det kreves at karbondioksyd med overlegg utelukkes fra polymerisasjonen av 2-pyrrolidon, se f.eks. U.S.-patent nr. 3.158.589 eksempel 1 og andre eksempler. Selv om oppfinneren ikke ønsker å være bundet til noen spesiell teori når det gjelder foreliggende oppfinnelse, synes det ikke desto mindre at fordømmen mot bruk av karbondioksyd ved polymerisasjonen av 2-pyrrolidon berodde på at det ble antatt at det hadde en skadelig virkning på katalysatoren.

Som ovenfor nevnt, utføres polymerisasjonen av 2-pyrrolidon under anvendelse av en alkalisk polymerisasjonskatalysator i nærvær av CO_2 . Reaksjonsbetingelsene for polymerisasjonen av 2-

pyrrolidon er tilnærmet de samme som allerede beskrevet i tidligere utførelser. Generelt kan 2-pyrrolidonmonomeren polymeriseres ved en temperatur på fra ca. 18°C til ca. 100°C, fortrinnsvis 25-70°C, og mest fordelaktig 25-60°C, under et trykk varierende fra underatmosfærisk til overatmosfærisk i nærvær av den alkaliske polymerisasjonskatalysator. Massepolymerisasjon eller suspensjonspolymerisasjon kan brukes. En teknikk hvori brukes et vannfritt ikke-løsningsmiddel, slik som hydrokarbon, er egnet, som beskrevet i U.S.-patent nr. 2.739.959.

Katalysatoren kan være hvilken som helst alkalisk katalysator egnet for polymerisasjon av 2-pyrrolidon, slik som dem som er beskrevet i tidligere nevnte U.S.-patent nr. 2.638.463, med unntagelse av at det ikke brukes alkalimetaller eller eventuelle andre midler som kan redusere den følsomme 2-pyrrolidonring og dermed innføre forurensninger som kan være skadelig for polymerisasjonsreaksjonen. Egnede katalysatorer er derivater av alkalimetallene, f.eks. hydrider, hydroksyder og oksyder av alkalimetallene. Alkoholatene av alkalimetallene, f.eks. natriummetylat, kan også brukes med gode resultater.

Dessuten kan også oksydene og hydroksydene av jordalkalimetallene, f.eks. kalsium og barium, brukes som katalysatorer. Også organiske metallforbindelser, fortrinnsvis slike som ikke er sterkt basiske, kan brukes, slik som litium-, kalium- og natriumalkyler, f.eks. butyllitium, og arylene av alkalimetallene, slik som natriumfenyl og natriumamid. Katalysatoren kan være en kvaternær ammoniumbase som beskrevet i U.S.-patent nr. 2.973.343, med formelen:



hvor R_1 , R_2 og R_3 betyr lavere alkylradikaler og R_4 et alkyl-, aryl- eller aralkylradikal. Dessuten kan katalysatoren som tidligere nevnt, være et alkalimetallhydrid, som beskrevet i U.S.-patent nr. 3.075.953. Mens visse alkalimetallderivater kan brukes, er mange av dem uønsket. Eksempelvis har alkalimetallkarbonatene så vel som jordalkalimetallhydroksydene tendens til å bli uløselige og er av den grunn uønsket. Litiumhydroksyd (monohydrat) er også uløselig i 2-pyrrolidon.

Katalysatoren kan brukes i en mengde av 0,5 til 50 vektprosent på basis av 2-pyrrolidonmonomeren, fortrinnsvis fra 5 til 30 vektprosent og mest foretrukket 8 til 20 vektprosent.

De foretrukne forhold mellom CO_2 og polymerisasjonskatalysatoren er funnet å være 2 mol katalysator pr. mol CO_2 . Temperaturen hvorved CO_2 tilsettes til katalysatoren, kan variere innen vide grenser, idet gode resultater er oppnådd ved temperaturer varierende fra 18°C (det omtrentlige frysepunkt for løsningen av katalysatoren i monomeren) til 130°C eller høyere.

Den foretrukne katalysator er alkalimetallsaltet av 2-pyrrolidon, f.eks. natrium- eller kaliumpyrrolidonat. Når CO_2 bobles gjennom en reaksjonsblanding av 2-pyrrolidonmonomer og alkalimetallpyrrolidonatkatalysatoren, dannes adduktet av CO_2 og alkalimetallpyrrolidonat.

Det er funnet at dette addukt kan brukes i polymerisasjonen uten at det er nødvendig at det er tilstede et overskudd av alkalimetallpyrrolidonat, skjønt et visst lite overskudd foretrekkes.

Adduktet dannes fortrinnsvis ved å boble CO_2 gjennom en løsning av alkalimetallpyrrolidonatet i 2-pyrrolidon inntil CO_2 ikke lenger absorberes. Dette kan bekvemt bestemmes ved å overvåke trykket over alkalimetallpyrrolidonatløsningen i et avgrenset kammer. Sålenge CO_2 absorberes reagerer det med pyrrolidonatet og trykket forblir konstant. Når absorpsjonen av CO_2 stopper, stiger trykket hurtig på grunn av hurtig oppbygning av CO_2 innført i systemet.

Det er funnet at polymerisasjonen best utføres ved å kontakte 2-pyrrolidonmonomeren med alkalimetallpyrrolidonat og CO_2 i forholdet 1/2 mol CO_2 pr. mol alkalimetallpyrrolidonat, skjønt mer eller mindre CO_2 kan brukes. Hvis større mengder CO_2 brukes, f.eks. mer enn 1/2 mol CO_2 pr. mol alkalimetallpyrrolidonat, absorberes det ytterligere CO_2 ikke og reaksjonsblandingen som skal polymeriseres, vil bestå av 2-pyrrolidonmonomer og CO_2 -alkalimetallpyrrolidonataddukt. CO_2 som ikke absorberes, vil simpelthen boble gjennom væsken og øke trykket over denne. Hvis mindre mengder CO_2 brukes, f.eks. 2 mol alkalimetallpyrrolidonat pr. 0,5 mol CO_2 vil reaksjonsblandingen bestå av 2-pyrrolidonmonomer, alkalimetallpyrrolidonat og CO_2 -alkalimetallpyrrolidonataddukt. De beste resultater oppnås generelt ved å stoppe tilsetningen av CO_2 umiddelbart før absolutt metning, skjønt dette ikke er vesentlig. Gode resultater oppnås ved å bruke noe mindre

enn $1/2$ mol CO_2 pr. mol alkalimetallpyrrolidonat, slik som et forhold på $1/4$ til $3/8$ mol CO_2 pr. mol pyrrolidonat. I et hvert tilfelle anbringes så reaksjonsblandingen i et polymerisasjonskar for å polymerisere monomeren med eller uten ytterligere tilsetning av CO_2 .

Om ønsket kan omsetningen av alkalimetallpyrrolidonatet med CO_2 utføres før kontakt med hovedmengden av 2-pyrrolidonmonomeren.

Det foretrekkes for tiden å utføre polymerisasjonen av 2-pyrrolidon på følgende måte: Først omsettes 2-pyrrolidonmonomeren med et alkalimetallhydroksyd, fortrinnsvis NaOH eller KOH , idet vannet som dannes under omsetningen fjernes ved destillasjon, slik at det in situ dannes en absolutt vannfri løsning av alkalimetallsaltet av 2-pyrrolidon i 2-pyrrolidonet som skal polymeriseres. Istedenfor alkalimetallhydroksyd, kan alkalimetallpyrrolidonatet dannes under anvendelse av et alkalimetallalkoholat, fortrinnsvis NaOCH_3 eller KOCH_3 , under dannelsen av en løsning av alkalimetallpyrrolidonat i 2-pyrrolidon. Enhver kilde for alkalimetall kan brukes for dannelsen av pyrrolidonatet, forutsatt at uønskede biprodukter ikke dannes og at den følsomme pyrrolidonring nedbrytes. Uønskede biprodukter er slike som virker som polymerisasjonsinhibitorer. Natriummetall er et eksempel på en kilde for alkalimetall som ikke bør brukes. Etter fjerning av vann fra reaksjonsblandingen, bobles CO_2 gjennom for dannelsen av alkalimetallpyrrolidonat- CO_2 -adduktet in situ, hvorved polymerisasjonen starter. Om ønsket, kan ytterligere 2-pyrrolidonmonomer tilsettes til alkalimetallpyrrolidonatløsningen før innføringen av CO_2 .

2-pyrrolidonmonomeren kan passende bringes i kontakt med minst 0,01 vektprosent CO_2 på basis av 2-pyrrolidonmonomervekten. For tiden foretrukne mengder er fra 0,2 til 6 vektprosent mens 0,5 til 5 vektprosent er de mest foretrukne mengder.

Fortrinnsvis reguleres konsentrasjonen av alkalimetallpyrrolidonat- CO_2 -adduktet likt med ca. 1 mol addukt pr. 10 mol 2-pyrrolidon, skjønt betraktelige variasjoner fra denne konsentrasjon vil gi gode resultater. Avvikelser kan også foretas ved bruk av mindre CO_2 enn nødvendig for å mette det dannede alkalimetallsalt. Hvis f.eks. ekvivalenten på 56 gram 100% KOH (1 mol) tilsettes til f.eks. 1.373 gram 2-pyrrolidon og 400 gram av monomeren destilleres av for å fjerne vann dannet ved omsetningen med KOH for dannelsen av kaliumsaltet av 2-pyrrolidon, blir det igjen

en totalvekt på 973 gram, eller 123 gram (1 mol) kalium-2-pyrrolidonat løst i ca. 850 gram (10 mol) 2-pyrrolidon. Tilfredsstillende resultater vil oppnås hvis 1/2 mol CO_2 (22 gram eller 11,2 liter) tilsettes for å mette løsningen hvorved kalium-pyrrolidonat- CO_2 -adduktet dannes slik at lite eller intet kalium-pyrrolidonat blir tilbake. Gode resultater vil også oppnås hvis bare 8 gram (4.080 ml) CO_2 tilsettes. Mindre mengder CO_2 resulterer i langsommere polymerisasjon, mens større mengder, f.eks. opp til 15 eller 20 gram, resulterer i en øket polymerisasjonshastighet. Større mengder CO_2 vil også ha tendens til å danne polymerer med høyere løsningsviskositeter.

Det foretrekkes å bruke polymerisasjonskatalysatoren med karbondioksyd som eneste polymerisasjonsaktivator, skjønt andre polymerisasjonsaktivatorer kan brukes i forbindelse med karbondioksyd. Når dette gjøres, dannes polymerer som har bilobale molekylvektsfordelingskurver, idet karbondioksydet foranlediger dannelsen av en topp i det høymolekylære område av en molekylvektsfordelingskurve og den annen aktivator foranlediger dannelsen av en topp i det lavmolekylære område.

Andre aktivatorer som kan brukes i forbindelse med karbondioksyd, er acylforbindelsene beskrevet i tidligere nevnte U.S.-patent nr. 2.809.958, slik som organiske acylperoksyder, karboksylysyreanhydrider, laktoner, laktider, N-acyl-derivater av laktamer, acylhalogenider og alkoholestere av karboksylsyrer.

Dessuten kan hvilken som helst av følgende aktivatorer brukes:

<u>Aktivator:</u>	Beskrevet i <u>U.S.-patent nr.:</u>
Karbondisulfid	2.912.415
N-substituerte sekundære amider	3.016.366
Cyanurklorid	3.022.274
Organiske isocyanater	3.028.369
Adipimid	3.033.831
N-iminopyrrolidoner	3.040.004
N-monokarbonylpyrrolidon og organisk syreamid	3.042.659
Aromatisk karbonyl og organisk syreamid	3.060.153
Klor, brom, N-pyrrolidon eller N-klorpyrrolidon	3.061.593
NO_2 eller organisk nitritt	3.069.392
P_2O_5 og andre oksyder eller gruppe V-elementer	3.135.719
N,N-disubstituerte urinstoffer	3.148.174

<u>Aktivator:</u>	Beskrevet i <u>U.S.-patent nr.:</u>
Halogenider eller oksyhalogenider av svovel og fosfor	3.158.589
Oksyder av gruppe VI-elementer	3.174.951
Halogensilaner	3.180.855
Benzenfosfordiklorid, benzenfosforoksyklorid, fosfortriklorid, tionylklorid	3.210.324

Når det er ønskelig å bruke en av disse aktivatorer sammen med CO_2 , foretrekkes det å bruke acetylpyrrolidon, adipyl-dipyrrolidon eller fenylisocyanat. Når anvendt, kan aktivatoren brukes i mengder på 0,001 til 25 vektprosent på basis av 2-pyrrolidonmonomeren, fortrinnsvis 0,01 til 5 vektprosent og mest foretrukket 0,1 til 3 vektprosent.

Uavhengig av den metode som brukes for polymerisasjonen, er det viktig å utføre polymerisasjonen i det vesentlige i fravær av vann. Molekylært oksygen er også uønsket, spesielt under fremstillingen av alkalimetallpyrrolidonatet, idet overskytende mengder har tendens til å gi katalysatorløsningen en gul farge som kan overføres til polymeren. Dette er spesielt kritisk når det brukes andre aktivatorer enn CO_2 sammen med CO_2 . Det er derfor ønskelig å ta visse forholdsregler for å utelukke overdrevne mengder luft, skjønt det ikke er kritisk når det brukes CO_2 som eneste aktivator etter at polymerisasjonsblandingen er tilberedt. Den vesentligste grunn for utelukkelse av luft er å holde borte fuktighet.

Det foretrekkes at 2-pyrrolidonmonomeren renses, f.eks. ved fraksjonert destillasjon under redusert trykk eller ved omkrystallisering eller ved en kombinasjon av begge. Destillasjon ved ca. 80° til 150°C under redusert trykk, slik som ca. 0,5 til ca. 50 mm Hg, er funnet passende.

En foretrukket rensningsteknikk, og en som ble brukt i det følgende forsøk A og eksemplene, er som følger: Kommersielt tilgjengelig 2-pyrrolidon utsettes for vandig kaustisk hydrolyse for å hydrolysere forurensninger som amider og estere, og først og fremst for å hydrolysere eventuelle amider av 1,4-diaminobutan. Gode resultater har blitt oppnådd ved å bruke 20 gram kaliumhydroksyd (reagenskvalitet) og 100 gram vann pr. liter 2-pyrrolidon. Blandingen kokes under tilbakeløp i fra 15 minutter til 24 timer, fortrinnsvis 8 til 12 timer, hvoretter destillatet opparbeides.

Destillatet behandles med syre (5 ml fosforsyre pr. liter destillat har vært anvendt) og destilleres, og det nye destillat behandles med kaustik (f.eks. 20 gram KOH-pellets pr. liter) og destilleres nok en gang. Denne siste destillasjon fra kaustik fjerner eventuell fosforsyre eller -oksyd som kan være overført fra den forutgående destillasjon. Innføringen av et omkrystalliseringstrinn før den siste destillasjon fra kaustik blir ennu mer effektiv, men dette ble ikke gjort i monomeren brukt i eksemplene.

De følgende eksempler illustrerer oppfinnelsen mer fullstendig.

Eksemplene refererer til de medfølgende tegninger, hvor:

Figur 1 er en grafisk fremstilling av vekttap i relasjon til temperaturen for polymerene i forsøk B og eksempel 3.

Figur 2 er en grafisk fremstilling av vekttap ved 275°C i relasjon til tiden for polymerene i forsøk B og eksempel 3.

Figur 3A viser et differensialtermogram for polymeren i eksempel 3.

Figur 3B viser et differensialtermogram for polymeren i forsøk B.

Forsøk A

Dette illustrerer virkningen av å utføre polymerisasjonen av 2-pyrrolidon uten tilsetning av CO₂.

1.105 gram (13 mol) ble polymerisert som følger:

810 gram 2-pyrrolidon som var blitt rensset, ble anbragt i en kolbe utstyrt for vakuumdestillasjon og 33 gram kaliumhydroksyd-pellets 85%-ig (0,5 mol) ble tilsatt. Kolben ble spylt med tørt nitrogen, bragt under redusert trykk og så ble 230 ml (255 gram) 2-pyrrolidon destillert over for å fjerne vann dannet ved omsetningen av kaliumhydroksydet med 2-pyrrolidon for dannelse av kaliumsaltet.

Vakuumet ble brutt med tørt nitrogen og løsningen ble, mens den ennu var varm (for å minske opptak av fuktighet) overført til et polymerisasjonskar som ble tett tillukket. Løsningen fikk kjøles til nær romtemperatur. Under kjølingen utviklet den opprinnelig fargeløse løsning inneholdende kaliumsaltet en blek gul-farge som antas å skyldes den meget korte kontakt med luft under overføringen.

Da kaliumsaltløsningen var avkjølt, ble den tilsatt en løsning av 12,7 gram (0,1 mol) acetylpyrrolidon løst i 550 gram

tørt, rensset pyrrolidon. Karet ble øyeblikkelig rystet for å sikre hurtig blanding, og innen et tidsrom av 3 minutter ble blandingen blakket og stivnet under dannelsen av en fast gel. (Mindre ren monomer kan kreve lengre tid for å nå gelstadiet).

Etter å ha stått i tørreskap ved $45-55^{\circ}\text{C}$ i 4 dager, ble den faste kake fjernet fra polymerisasjonskaret, brukket i små stykker og anbragt i en "Waring Blender" med vann. Etter 5-10 minutters omrøring ble den pulverformige polymer vasket med vann inntil den var fri for alkali og deretter tørket i vakuumovn. Egenviskositeten av en 1% løsning i m-kresol ved 30°C var 1,8 deciliter pr. gram. Forsøk på å spinne denne polymer sviktet da den var så fluid ved smeltning at den dryppet gjennom spinnedysen og ikke dannet filamenter.

En prøve av den tørkede polymer ble analysert ved gelgjennomtrengningskromatografi under anvendelse av m-kresol som løsningsmiddel. I denne henseende løstes polymeren i m-kresol etter oppvarming av blandingen av polymer og m-kresol i ca. 40 minutter ved 150°C (gelgjennomtrengningskurven antydte ingen nedbrytning som resultat av denne behandling). Molekylvektfordelingen ble funnet å være som følger:

<u>Nummer</u>	<u>Høyde</u>	<u>Kjedelengde (Å)</u>	<u>Kumulativ vektprosent</u>
12	1	350.000	100
13	1,5	180.000	99
14	2,5	85.000	97
15	6	42.000	94
16	7,5	21.000	87
17	8	10.000	78
18	7,5	5.000	69
19	6	2.500	60
20	7	1.200	53
21	10	600	44
22	12,5	290	33
23	8	144	18
24	4	56	8
25	3	19	4

Den antallsmidlere molekulstørrelse (A_n) var 237 Ångstrøm og den vektsmidlere molekulstørrelse (A_w) var 16.496 Ångstrøm, idet dispersjonsforholdet (M_w/M_n) var 69,44. Dataene i tabellen kan trekkes opp som en kurve hvorved den brede fordeling antydte

ved det høye dispersjonsforhold $M_w/M_n = 69,44$ lett kan ses.

Forsøk B

Dette forsøk ble utført nøyaktig som forsøk A med unntagelse av at polymerisasjonsblandingen fikk forbli i ovnen ved $45-55^{\circ}\text{C}$ i et tidsrom av 7 dager. Den oppnådde polymer fra dette forsøk ble funnet å ha en egenviskositet på 2,1, målt ved 25°C i en konsentrasjon av 0,2 g polymer pr. 100 ml m-kresol. Ved gelgjennomtrengningskromatografi ble den antallsmidlere molekylstørrelse bestemt til 128 Å og den vektsmidlere molekylstørrelse til 2.462 Å. Forholdet M_w/M_n var 19,16.

Det ble funnet at dette materiale kunne smeltespinnnes bare hvis spesielle forholdsregler ble tatt for å minske oppholdstiden ved spinning ved en høy hastighetsgrad. Filamenter kunne formes under disse betingelser, skjønt betraktelig nedbrytning forekom. De resulterende fibre hadde dårlige egenskaper, nemlig lav strekkfasthet (2,5 g/d), alvorlig fibrillering og dårlig våtstyrke, spesielt i varmt vann.

Forsøk C

Dette forsøk demonstrerer de utilfredsstillende resultater oppnådd når 2-pyrrolidon polymeriseres under anvendelse av natriummetall og CO_2 .

200 gram (2,35 mol) tørt, rensset pyrrolidon (tatt fra samme porsjon som den brukt i eksempel 4) ble anbragt i en 500 ml kolbe utstyrt med et gassinnløpsrør såvel som forbindelser til et manometer og en vakuumpumpe. 5,7 gram (0,25 mol) natriummetall, friskt skåret i små stykker, ble tilsatt og tørt nitrogen øyeblikkelig innført gjennom gassinnløpsrøret både for å røre om natriumstykkene og for å hindre kontakt med luft og fuktighet. Forsiktighetsforanstaltninger ble tatt for å holde temperaturen på blandingen mellom 35° og 40°C , mens natriumet ble omsatt. Erfaring har vist at reaksjonen blir voldsom ved høyere temperaturer, bevirkende lokal overhetning, smeltning av natriumet og følgelig forkulling av monomeren i nærheten av metallet.

Reaksjonen fortsatte jevnt med utvikling av hydrogengass over et tidsrom av syv timer hvorunder alt natrium ble løst, indikerende at det var omsatt under dannelselse av natriumpyrrolidonat.

Gassinnløpsrøret ble så knyttet til en kilde for tørt karbondioksyd, trykket senket til 30 mm Hg og gass innført. 2.500 ml (0,13 mol) karbondioksyd ble tilsatt og ved slutten av tilsetningen var trykket fortsatt 30 mm Hg, hvilket antydte at all gass var absorbert. Tørt nitrogen ble så tilsatt for å bringe

trykket til 10 mm Hg over atmosfæretrykket og innholdet av flasken ble overført til et polymerisasjonskar. Karet ble tett lukket, plassert i en ovn holdt på 55°C i et tidsrom av 7 dager. Ved slutten av denne tid var blandingen i form av en gel som ble filtrert, og faststoffene vasket med vann inntil de var fri for alkali og deretter tørket i vakuumovn. Utbyttet var 6,4 gram eller 3,2 %. Egenviskositeten i en 10 % løsning i maursyre ved 25°C ble funnet å være 0,90. Ved gelgjennomtrengningskromatografi ble den antallsmidlere molekylstørrelse ($\bar{A}_n$) funnet å være 179 Å og den vektsmidlere molekylstørrelse ($\bar{A}_w$) 2.761 Å. Dispersjonsforholdet, M_w/M_n , var 15,45. Denne polymer var fullstendig utilfredsstillende for smeltespinning.

De følgende eksempler illustrerer foreliggende oppfinnelse:

Eksempel 1

Dette eksempel ble utført nøyaktig som beskrevet under forsøk A med unntagelse av at mens løsningen av det tørre kalium-2-pyrrolidon fortsatt var varm og umiddelbart etter at 230 ml 2-pyrrolidon var destillert over for å sikre tørrhet, ble ca. 500 ml tørr CO_2 -gass (lik ca. 1 gram) innført i destillasjonskaret ved evakuering for å fjerne alt nitrogen og dermed tillate innføring av CO_2 . Løsningen fikk så kjøles til romtemperatur under CO_2 -atmosfære. Da den var avkjølt, ble tørt nitrogen tilført for å bringe trykket likt med atmosfæretrykket, hvorefter fremgangsmåten i forsøk A påny ble fulgt.

Den i dette eksempel oppnådde polymer hadde en egenviskositet på 2,0 under anvendelse av en løsning av 0,2 g polymer pr. 100 ml m-kresol ved 25°C. Den hadde en meget lysere farge enn polymeren fremstilt som beskrevet i forsøk A. Dette produkt ble funnet å kunne smeltespinnes ganske godt med en viss nedbrytning, men det ble dannet fibre med god strekkfasthet. Ved et strekkforhold på 4,0 var strekkfastheten til fibre laget av denne polymer 4,3 g/d, bruddforlengelsen var 21 %, begynnelsemodulen var 23 g/d, flytegrensen var 4 g/d og flytespenningen var 12 %.

Gelgjennomtrengningskromatografikurven oppnådd fra denne polymer var bilobal, idet klare topper oppsto ved nr. 19 og 23 som antydnet i følgende tabell:

<u>Nummer</u>	<u>Høyde</u>	<u>Kjedelengde (Å)</u>	<u>Kumulativ vektprosent</u>
15	8	56.000	100
16	16	30.000	98
17	33	16.000	94
18	40,5	8.800	85
19	44,5	4.700	74
20	38,5	2.500	62
21	38	1.350	52
22	47,5	720	42
23	57	380	30
24	40	210	15
25	14	110	4
26	2,5	60	0,5

Den vektsmidlere molekyllstørrelse var 5.890 Å, den antalls-
midlere molekyllstørrelse var 560 Å og den nye polymer i henhold
til dette eksempel hadde et dispersjonsforhold Mw/Mn på 9,87.

Eksempel 2

552,5 gram (6,5 mol) 2-pyrrolidon som var omhyggelig rensed,
ble anbragt i en kolbe utstyrt for vakuumdestillasjon og 33 gram
85% kaliumhydroksydpellets (0,5 mol) ble tilsatt. Kolben ble
spyldt med tørt nitrogen, bragt under redusert trykk og blandingen
ble så destillert for å fjerne vann dannet ved omsetningen av
kaliumhydroksydet med 2-pyrrolidon under dannelse av kaliumsaltet.
Støtkoking ble forhindret ved å lede inn en liten mengde tørt
nitrogen gjennom et kapillarrør som strakk seg under væskens
overflate. 255 gram (230 mol) 2-pyrrolidon ble destillert over
for å sikre tørrhet.

CO₂ ble boblet gjennom den varme kaliumsaltløsning i
flasken i tre minutter uten å bryte vakuumet. Den resulterende
CO₂-behandlede saltløsning ble kjølt til romtemperatur og så for-
tynnet med tørr 2-pyrrolidonmonomer for å bringe totalvekten av
løsningen til 500 gram. 500 grams løsningen ble så blandet med
550,9 gram tørr 2-pyrrolidonmonomer og 0,75 gram (0,006 mol)
acetylpyrrolidon. Blandingens gelerte i løpet av 14 minutter.
Gelen ble anbragt i en ovn holdt på ca. 60°C i 4 dager. Ved
slutten av dette ble den faste polymer fjernet, brukket i stykker
og anbragt i en "Waring Blender" med vann. Etter 5-10 minutters
omrøring i blandeapparatet ble den snehvite polymer vasket med vann
inntil den var fri for alkali og så tørket i vakuum. Polymerens

egenviskositet ble funnet å være 3,20, målt ved 25°C under anvendelse av 0,5 g polymer pr. 100 ml heksafluorisopropanol. Prøver av denne polymer kunne lett smeltespinnes til fibre og filamenter.

Gelgjennomtrengningskurven for denne prøve var karakterisert ved én enkelt topp som dannet seg ved nr. 18, svarende til en kjedelengde på 5.000 Ångstrøm, men som hadde en lavere molekylvektavslutning fra nr. 18-24.

Den vektmidlere molekylstørrelse i den nye polymer var 9.690 Å, den antallsmidlere molekylstørrelse var 2.620 Å og dispersjonsforholdet var 3,70.

Eksempel 3

Dette eksempel illustrerer virkningen av å utføre polymerisasjonen av 2-pyrrolidon med CO₂ som eneste aktivator.

638 g (7,5 mol) 2-pyrrolidon som var omhyggelig rensset, ble anbragt i en kolbe utstyrt for vakuumdestillasjon og 16,5 g 85 % kaliumhydroksydpellets (0,25 mol) ble tilsatt. Flasken ble spylt med tørt nitrogen, bragt under redusert trykk og blandingen ble så destillert for å fjerne vann dannet ved omsetningen av kaliumhydroksydet med 2-pyrrolidonet for dannelselse av kaliumsaltet. Støtkoking ble hindret ved innføring av en liten mengde tørt nitrogen gjennom et kapillarrør som strakk seg under væskens overflate. 138 g (125 ml) 2-pyrrolidon ble destillert over for å fjerne vannet og sikre tørrhet. Mens kaliumsaltiløsningen ennå var varm, ble tørt CO₂ boblet gjennom i tre minutter uten å bryte vakuuet. CO₂ ble innført i løsningen ved bare å knekke nåleventilen i en kommersiell sylinder med tørt CO₂. Løsningen ble så ved nitrogentrykk blåst over i et polymerisasjonskar som på forhånd var spylt med tørt nitrogen slik at det ikke forefantes mer luft.

Polymerisasjonskaret inneholdende den CO₂-behandlede saltløsning ble anbragt i en ovn holdt på 45-55°C i 5 dager, hvorefter den faste kake ble fjernet fra polymerisasjonskaret, brukket i små stykker og anbragt i en "Waring Blender" med vann. Etter 5-10 minutters omrøring i blandeapparatet ble densnehvite polymer vasket med vann inntil den var fri for alkali og deretter tørket i en vakuumovn. Egenviskositeten ble funnet å være 4,4, målt ved 25°C under anvendelse av 0,5 g polymer pr. 100 ml heksafluorisopropanol som løsningsmiddel.

En prøve av den tørre polymer ble analysert ved gelgjennomtrengningskromatografi under anvendelse av m-kresol som løsningsmiddel. Molekylvektsfordelingen ble funnet å være som følger:

<u>Nummer</u>	<u>Høyde</u>	<u>Kjedelengde (Å)</u>	<u>Kumulativ vektprosent</u>
14	4	85.000	100
15	16	42.000	96
16	28	21.000	83
17	33	10.000	59
18	24	5.000	30
19	8	2.500	10
20	3	1.200	3
21	0,5	600	0

Disse data kan trekkes opp som en kurve ved å avsette den kumulative vektprosent som funksjon av kjedelengden. Disse data viser klart den snevre molekylvektsfordeling av nylon-4-polymeren i henhold til foreliggende oppfinnelse. Det er en usedvanlig stor mengde høymolekylære kjeder, et faktisk fravær av lavmolekylære kjeder og nesten ingen kjeder med mellomliggende molekylvekter. Den snevre molekylvektsfordeling i polymeren av den karakter som ovenfor beskrevet, er faktisk definisjonen på et meget lavt dispersjonsforhold. Den antallsmidlere molekylstørrelse var således 7.107 Ångstrøm, den vektsmidlere molekylstørrelse var 17.802 Å og dispersjonsforholdet var 2,50. Dette sammenlignes med dispersjonsforholdet 69,44 for polymeren oppnådd som beskrevet i forsøk A. Når disse data avsettes som en kurve, vil den snevre Gauss' fordelingskurve lett ses. De lavmolekylære polymerer som bevirker vanskeligheter ved smeltespinning, er fullstendig borte.

Den således fremstilte nylon-4-polymer var lett å trekke til lange fibre fra en smeltet masse i et prøverør. Molekylvektsfordelingen i denne nylon-4-polymer er meget lik den i kommersielle fiberdannende polymerer, slik som nylon-6, nylon 66 og polyetylen-tereftalat. I motsetning til tidligere typer nylon-4-polymerer har den således fremstilte nylon-4-polymer de spesielle egenskaper som muliggjør at den er lett smeltespinnbar.

Eksempel 4

800 ml rensed monomer (tatt fra samme porsjon som det materiale som ble brukt i forsøk C) ble anbragt i en 2.000 ml flaske utstyrt med gassinnløp og en kjøler for vakuumdestillasjon med forbindelser til et manometer såvel som til kilder både for karbondioksyd og tørt nitrogen.

33 gram (0,5 mol) 85% kaliumhydroksydpellets (reagens-kvalitet) ble tilsatt og en strøm av tørt nitrogen ble umiddelbart

satt igang. Trykket ble så redusert til 30-35 mm Hg hvilket muliggjorde tilførsel av en liten mengde nitrogen og blandingen ble så oppvarmet til koking. 350 ml monomer ble destillert over for å sikre fjerning av vannet dannet ved omsetningen av kaliumhydroksyd med 2-pyrrolidon under dannelsen av kaliumsaltet. Oppvarmningen ble stoppet og en liten mengde tørt nitrogen ble tilført for å heve trykket og følgelig stoppet kokingen øyeblikkelig.

Blandingene ble så umiddelbart kjølt til romtemperatur, etterlatende en fargeløs løsning av vannfritt kalium-2-pyrrolidonat (0,5 mol) i 458,5 g (5,7 mol) monomer. Trykket ble så senket til 20 mm Hg og forbindelsen med vakuumpumpen stengt av. 5.000 ml (0,225 mol) tørr karbondioksydgass fra en 5 liters flaske ved atmosfæretrykk ble så tilført det avteddede system. Hele gassmengden ble absorbert av væsken uten noen trykkforandring. Tørt nitrogen ble så tilført for å bringe systemet til et trykk 10 mm Hg over atmosfæretrykket og blandingen ble så overført til et polymerisasjonskar som ble lukket og anbragt i en ovn holdt ved 55°C i 6 dager. Ved slutten av dette tidsrom ble den harde kake fjernet, malt i en "Wiley"-mølle, vasket til alkalifrihet og så tørket i en vakuumovn.

Vekten etter maling var 413,7 g og etter vasking og tørking 285,0 g hvilket svarer til en omdannelse på 69 %. Egenviskositeten i en 5 % maursyreløsning var 3,4. Ved gelgjennomtrengningskromatografi ble den antallsmidlere molekylstørrelse funnet å være 1.783 Å og den vektsmidlere molekylstørrelse 6.803 Å. Dispersjonsforholdet M_w/M_n var 3,41. Denne polymer ble funnet å være fullstendig tilfredsstillende for smeltespinning, mens polymeren fremstilt fra samme porasjon monomer brukt i forsøk C derimot var utilfredsstillende.

Eksempelene 5 (a) og 5 (b) er gjengitt nedenfor for å illustrere de utmerkede egenskaper til nylon-4-polymeren i henhold til oppfinnelsen.

Eksempel 5 (a)

5 g gulaktig nylon-4-polymer fra teknikkens stand med egenviskositet på 2,2, målt ved 25°C under anvendelse av 0,5 g polymer pr. 100 ml m-kresol, hvilken polymer var fremstilt i forsøk B under anvendelse av acetylpyrrolidon som aktivator for polymerisasjonen, ble anbragt i en "Slocumb Melt Indexer" modifisert til å inneholde en enkelt spinnedyse i bunnen. Denne nylon-4- er typisk av den beste nylon-4-polymer som tidligere var tilgjengelig for smeltespinning. Polymeren ble oppvarmet

under trykk til 270°C og holdt ved denne temperatur i 4 minutter med spinnedysehullet lukket. Ved slutten av dette tidsrom ble spinnedysehullet åpnet, men bare noen få dråper væske strømmet ut ledsaget av betraktelig damp. Ingen fibre kunne dannes.

Eksempel 5(b)

Fremgangsmåten i eksempel 5(a) ble fulgt under anvendelse av en 5 grams prøve nylon-4-polymer fremstilt i eksempel 3. Ved slutten av de 4 minutters oppvarming til 270°C ble spinnedysehullet åpnet og en fiberstreng strømmet ut. Fiberen fortsatte å strømme i 7 minutter ved hvilket tidspunkt hele 5 grams prøven var blitt spunnet til fiber.

Den således fremstilte enkle fiber hadde etter orientering en strekkfasthet på 6 g/d, bruddforlengelse på 15% og en begynnelsesmodul på 35-40 g/d. Ved normal smeltespinning brukes langt mindre drastiske betingelser og følgelig vil fibre laget ved smeltespinning av nylon-4 i henhold til foreliggende oppfinnelse ha meget bedre egenskaper enn ovenfor vist.

Det ovenfor beskrevne "Slocumb Melt Indexer"-forsøk ut-satte nylon-4-polymeren for meget drastiske betingelser. En nylon-4-polymer som kan passere dette forsøk ved å være istand til å kunne spinnes til fiber etter 4 minutters oppvarming ved 270°C , vil ha alle de egenskaper som kreves for å eliminere alle de tidligere beskrevne vanskeligheter som oppstår ved spinning av nylon-4. Det bør bemerkes at tidligere type nylon-4 fordampet under disse prøvebetingelser. Resultatene av denne prøve er angitt i den følgende tabell:

Smeltereometri

<u>Prøve</u>	<u>Skjær- spenning dyn/cm</u>	<u>Smelte- viskositet, poise</u>	<u>Temp. °C</u>	<u>Ekstru- derings- tid, min.</u>	<u>Bemerkninger</u>
For- søk B	$3,0 \times 10^6$	260	270	1,1	Kunne ikke samles til fibre
For- søk C	$3,0 \times 10^6$	320	270	1,3	Kunne ikke samles til fibre
eksem- pel 3	$6,7 \times 10^6$	8.400	270	7,4	Samles til fibre
eksem- pel 3	$6,7 \times 10^6$	-	270	6,9	" " "

En vanlig termogravimetrisk analyse (TGA) av polymeren

oppnådd ved forsøk B viste som kontroll en uttalt forskjell i varmestabilitet mellom de to polymerer. TGA-apparatet var programmert for en temperaturstigning på 9°C pr. minutt og vekt-tapet ble målt som funksjon av temperaturen. Dataene er angitt i figur 1. Fasongen på TGA-kurvene for de to polymerer er tilnærmet identisk, men kurven for polymeren fra eksempel 3 er ca. 20°C høyere enn kurven for kontrollprøven, forsøk B, demonstrerende en viktig forskjell i de to polymerers varmestabilitet. Ved en temperatur på ca. 275°C (omtrentlig operasjonstemperatur for fiberspinning) var spaltningshastigheten for kontrollprøven hurtig, men der var ikke noen påviselig spaltning av polymeren fra eksempel 3 ved denne temperatur. Spaltningshastigheten for polymeren fra eksempel 3 ble ikke hurtig før temperaturen nådde ca. 300°C .

En ytterligere sammenligning mellom de to polymerers varmestabilitet ble foretatt ved en TGA-prosess hvor prøvene ble oppvarmet til 275°C så hurtig som mulig og holdt på denne temperatur. Vekttapet ble målt som funksjon av tiden og de oppnådde data er vist i figur 2. Disse demonstrerer en dramatisk forskjell i de to polymerers varmestabilitet. Etter 3 minutter (den omtrentlige oppholdstid for nylon-4 i smeltespinningsutstyret under betingelser brukt ved tidligere arbeide) var vekttapet for polymeren fra eksempel 3 ca. 10% mens vekttapet for kontrollprøven, forsøk B, var ca. 80%.

Den grafiske fremstilling av den differensialtermiske analyse (DTA) for de to polymerer (figurene 3A og 3B) demonstrerer også en merkbar forskjell i varmestabilitet. Plasseringen av toppene på temperaturskalaen er av største betydning. Størrelsen av differensialtemperaturene har ingen betydning da prøvenes størrelser var forskjellig. Begge polymerer har en smelteendoterm ved ca. 275°C og en annen endoterm som indikerer spaltning. Toppen av spalteendotermen for polymeren fra eksempel 3 er i figur 3 vist å være ca. 310°C , mens derimot toppen for denne endoterm for kontrollprøven, forsøk B, i figur 3B er vist å være 285°C .

Det følgende eksempel illustrerer bruken av CO_2 -alkali-metallpyrrolidonat-adduktet i polymerisasjonen:

Eksempel 6

600 gram rensset 2-pyrrolidon ble anbragt i en 1.000 ml flaske utstyrt med et gassinnløpsrør og en kjøler for vakuumdestillasjon samt med forbindelser til et manometer med full skala

(for avlesning opp til 760 mm Hg) såvel som til kilder for tørt nitrogen og tørt karbondioksyd.

20 gram (0,3 mol) kaliumhydroksydpellets, 85%-ig, ble til-satt samtidig med at en strøm av tørt nitrogen ble innført. Trykket ble redusert til ca. 30-35 mm Hg og blandingen oppvarmet til koking. En liten mengde nitrogen fikk passere gjennom for å hindre støtkoking. 200 ml monomer ble destillert over for å fjerne vann dannet ved omsetningen av kaliumhydroksydet med 2-pyrrolidonet for dannelselse av kaliumsaltet. Oppvarmningen ble så stoppet og strømmen av nitrogen ble øyeblikkelig øket for å heve trykket og følgelig stoppet kokingen umiddelbart.

Blandingen ble så kjølt til nær romtemperatur etterlatende en fullstendig fargeløs løsning av vannfritt kaliumpyrrolidonat (0,3 mol) i 485 gram (5,7 mol) monomer. Trykket ble så senket til 20 mm Hg og tørt nitrogen tilført fra en sylinder. CO₂ ble hurtig og fullstendig absorbert til å begynne med, indikert ved at trykket ikke forandret seg. Etter 5½ minutt ble nådd et punkt hvor trykket plutselig steg. Da det nådde 770 mm Hg (et overtrykk) ble systemet åpnet mot luft og strømmen av CO₂ fortsatte ennå i 5 minutter for å sikre at det ikke forefantes uomsatt kaliumsalt.

Blandingen ble så tømt over i et polymerisasjonskar som ble tett lukket og anbragt i en ovn holdt på 55°C i 5 dager. Ved slutten av dette tidsrom ble den harde kake som hadde dannet seg, fjernet fra karet, malt i en "Wiley"-mølle, vasket flere ganger og derpå tørket i vakuumovn. Omdannelsen til polymer ble funnet å være 55% og egenviskositeten av en 2,5% løsning av polymer i maur-syre ved 25°C var 4,10. Denne polymer var meget tilfredsstillende for smelteekstrudering for fremstilling av både fibre og filmer.

Polymerens vektsmidlere molekylstørrelse var 16.220 Å, den antallsmidlere molekylstørrelse 4.606 Å og dispersjonsforholdet 3,52.

Polymeren i eksempel 1 hadde en bilobal molekylvektsfordelingskurve, polymeren fra eksempel 2 hadde en skrå molekylvektsfordelingskurve og polymeren fra eksemplene 3, 4 og 6 hadde Gauss' molekylvektsfordelingskurver.

130116

P A T E N T K R A V

1. Fremgangsmåte for fremstilling av en smelteekstruderbar polymer av 2-pyrrolidon, hvorved 2-pyrrolidon polymeriseres i nærvær av en alkalisk polymerisasjonskatalysator og en polymerisasjonsaktivator, k a r a k t e r i s e r t ved at karbon-dioksyd anvendes som polymerisasjonsaktivator.
2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at det anvendes en karbondioksydmengde som er minst 0,01 vekt%, fortrinnsvis fra 0,2 til 6 vekt%, basert på vekten av 2-pyrrolidon-monomeren.
3. Fremgangsmåte som angitt i hvilket som helst av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t ved at det anvendes en karbondioksydmengde som er fra et kvart til et halvt mol karbondioksyd pr. mol alkalisk polymerisasjonskatalysator.

(56) Anførte publikasjoner:
Britisk patent nr. 904124

130116

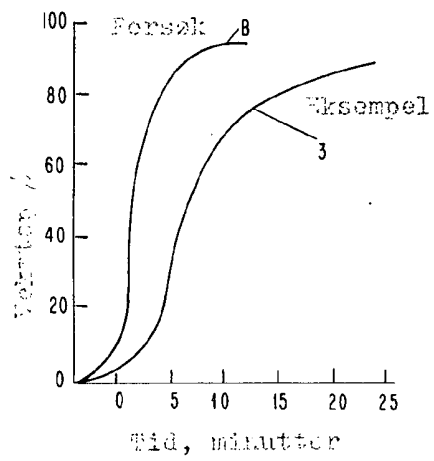


Fig. 2

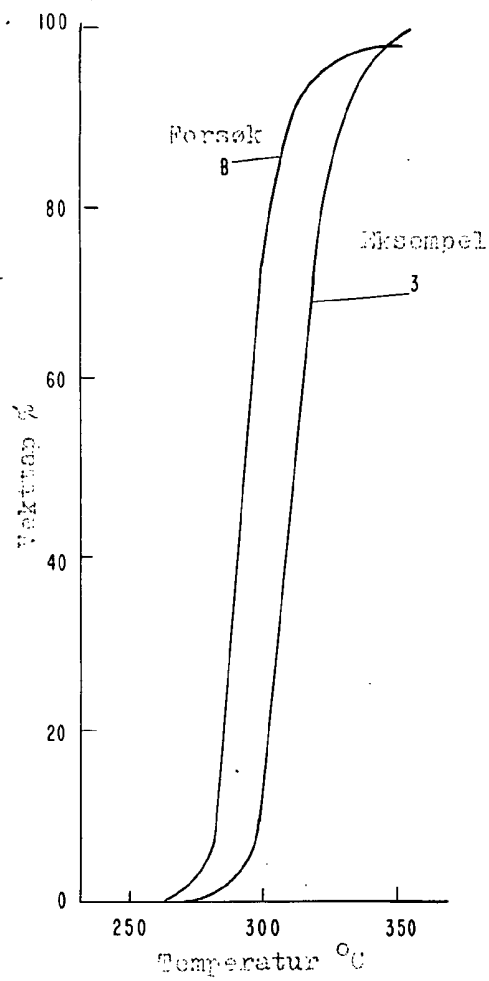


Fig. 1

130116

Fig. 3B

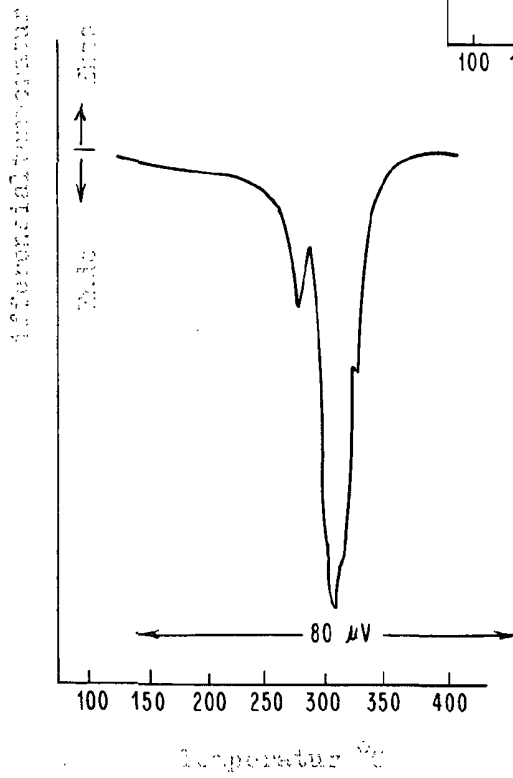
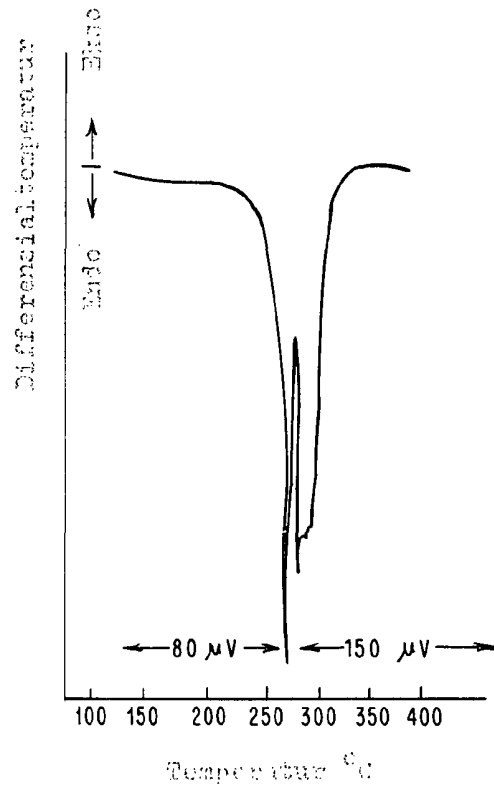


Fig. 3A