



Государственный комитет  
СССР  
по делам изобретений  
и открытий

# О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

## К ПАТЕНТУ

(11) 971104

(61) Дополнительный к патенту -

(22) Заявлено 01.09.78 (21) 2657249/05

(23) Приоритет - (32) 02.09.77

(31) 7726678 (33) Франция

Опубликовано 30.10.82 Бюллетень № 40

Дата опубликования описания 30.10.82

(51) М. Кл.<sup>3</sup>

С 08 G 69/44

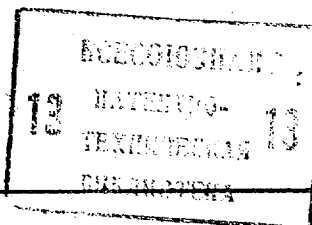
(53) УДК 678.675  
(088.8)

(72) Авторы  
изобретения

Иностранцы  
Жерар Делеен, Жак Ферлампен и Мишель Гонне  
(Франция)

(71) Заявитель

Иностранная фирма  
"Ато Шими"  
(Франция)



### (54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИЭФИРАМИДОВ

1  
Изобретение относится к получению полиэфирамидов, которые применяются в составах для литья, экструдирования или волочения.

Известен способ получения полиэфирамидов реакцией в расплаве полиамидов, содержащих концевые  $\text{COOH}$ -группы и полиоксиалкиленгликоля в присутствии катализатора. В качестве катализатора используют тетраалкоксид титана. Известный способ позволяет получать полиэфирамиды, подходящие для экструдирования или литья [1].

Однако применение в известном способе титанового катализатора является недостатком способа, так как полученные продукты имеют остаточную желтоватую окраску, что ограничивает сферу его использования.

Цель изобретения - исключение окрашивания конечного продукта, а также интенсификация процесса.

Указанная цель достигается тем, что согласно способу получения поли-

2  
эфирамида реакцией в расплаве полиамидов, содержащих концевые  $\text{COOH}$ -группы и полиоксиалкиленгликоля в присутствии катализатора, в качестве последнего используют соединения формулы  $\text{M}(\text{OR})_4$ , в которой М является цирконием или гафнием, а R - алкил с 1-24 атомами углерода в количестве 0,01-5 вес.% от веса реакционной массы.

В результате использования предлагаемого катализатора повышается каталитическая эффективность, так как используется меньше катализатора при той же длительности реакции или сокращается время реакции при том же количестве катализатора и, с другой стороны, при одинаковом количестве катализатора и длительности реакции полученные продукты имели характеристическую вязкость и физико-механические свойства лучше, чем по известному способу.

Алкиловые радикалы с  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{24}$ , среди которых выбраны радикалы тетраалк-

оксиды циркония и гафния, представля-  
ют собой метил, этил, пропил, изо-  
пропил, бутил, этилгексил, децил, до-  
децил, гексадоддецил. Предпочтитель-  
ным является тетраалкоксиды цирко-  
ния и гафния, у которых R-одинаковые  
или различные являются алкилом  $C_1-C_8$ .

Примерами катализаторов являются  
 $Zr(OC_2H_5)_4$ ,  $Zr(O\text{-изо } C_3H_7)_4$ ,  $Zr(OC_4H_9)_4$ ,  
 $Zr(OC_2H_5)_4$ ,  $Zr(OC_6H_{13})_4$ ,  $Hf(OC_2H_5)_4$ ,  
 $Hf(OC_4H_9)_4$ ,  $Hf(O\text{-изо } C_3H_7)_4$ .

Действие катализатора по изобре-  
тению представляет для реакции поли-  
конденсации полиамида с концевыми  
COOH-группами и полиоксиалкиленгли-  
колем ряд преимуществ. В начале ре-  
акции существуют две несмешивающиеся  
фазы, одна из которых полиамидная  
немного жидкая и в отсутствие катали-  
затора реакция только частичная, вяз-  
кость незначительная и полученный про-  
дукт имеет значительную часть непро-  
реагировавшего полиоксиалкиленгли-  
коля, что делает продукт хрупким и  
неспособным участвовать в технологи-  
ческих операциях - литье, экструзия,  
вальцевание. При применении реакции  
поликонденсации в расплаве и присут-  
ствии тетраалкоксида циркония или  
гафния получают полимер, имеющий  
удовлетворительные характеристики,  
подходящие для процессов формования  
литьем, экструзией или вальцевани-  
ем. Весовая пропорция катализатора  
составляет 0,01-5 вес.% от реакцион-  
ной смеси, предпочтительно 0,05-  
2 вес.%.

Полиамиды, содержащие концевые  
COOH-группы, получают известным спо-  
собом. Полимеризацией лактамов и/или  
аминокислот, например капролактама,  
энантолактама, додекалактама, унде-  
канолактама, деканолактама, 1,1-ами-  
ноундекановой кислоты, 12-аминодо-  
декановой кислоты. Примерами поли-  
амидов, получаемых поликонденсацией,  
можно назвать продукты конденсации  
гексаметилендиамина и адипиновой ки-  
слоты (найлон 6,6), азелаиновой кисло-  
ты (6,9), себаиновой кислоты (6,10),  
а также нонаметилендиамина и адипино-  
вой кислоты (9,6). Средний молекуляр-  
ный вес составляет 300-15000, пред-  
почтительно 800-5000.

Полиоксиалкиленгликоль выбирают  
из группы, содержащей полиоксиэтил-  
енгликоль, полиоксипропиленгликоль,  
полиокситетраметиленгликоль, сополи-  
меры, являющиеся производными этих

полиоксиалкиленгликолей. Средняя мо-  
лекулярная масса составляет 100-6000,  
предпочтительно 200-3000. Весовое  
соотношение полиоксиалкиленгликоля  
к общему весу полиоксиалкиленгликоля  
и дикарбонового полиамида в реакции  
образования полиэфирамида составля-  
ет 5-85%, предпочтительно 10-50%.  
Реакция поликонденсации между дикар-  
боновым полиамидом и полиоксиалки-  
ленгликолем осуществляется взаимодей-  
ствием указанных реагентов при равно-  
мерном перемешивании в расплаве, т.е.  
при температуре выше температуры  
плавления исходных полимеров. Темпера-  
тура реакции составляет 100-400°C,  
преимущественно 200-300°C. Длитель-  
ность реакции составляет от 10 мин  
до 10 ч, предпочтительно 1-5 ч. Это за-  
висит от природы полиоксиалкиленгли-  
коля и от конечной вязкости продукта,  
имеющего свойства, позволяющие его  
применять в качестве пластика при ли-  
тье или экструзии. В полученный поли-  
конденсат можно вводить добавки, на-  
пример стабилизаторы, светостабили-  
заторы, антиоксиданты, красители, ко-  
торые вводят до процесса поликонден-  
сации и во время его. Способы контро-  
ля и идентификации характеристик по-  
лученных продуктов следующие: точка  
Вика в °C (по стандартам ASTM D1525 65T)  
характеристическая вязкость при  
25°C в растворе м-крезола), уд-  
линение при растяжении (по стан-  
дарту ASTM D638 6A), модуль круче-  
ния (по стандарту АСИМ D1043 61T по  
способу Клаш и Берг).

Пример 1. В двухлитровый ре-  
актор загружают 460 г дикарбонового  
полиамида 6 среднего молекулярного  
веса 2300, полученного в результате  
поликонденсации E-капролактама в  
присутствии адипиновой кислоты. За-  
тем добавляют 80 г дигидроксилирован-  
ного полиоксиэтилена среднего веса  
400, затем 1,1 г (или  $2,8 \cdot 10^{-3}$  моль)  
 $Zr(OC_4H_9)_4$ .

Полученную смесь помещают в инерт-  
ную атмосферу и нагревают до 260°C.  
В реакторе затем устанавливают ваку-  
ум при тщательном перемешивании с  
момента расплавления реагентов. Ре-  
акцию продолжают при 260°C при 1 торр  
в течение 2 ч.

Полученный продукт имеет характе-  
ристическую вязкость 1,3, при диф-  
ференцированном термоанализе имеет  
пик кристаллического плавления при

202°C. Определение средневесового молекулярного веса  $M_v$  хроматографией проникновения геля в гексаметилофостриамиде при 103°C показало величину 44800 для показателя полидисперсности, равного 2,8. Продукт подвергают прессованию для получения образцов для испытания на растяжение и определения модуля кручения. Для удлинения при растяжении получили 11% при 155 кг/см<sup>2</sup> на пороге текучести и 405% при 520 кг/см<sup>2</sup> при

разрыве. Величина модуля кручения  $G$  составляет 1240 кг/см<sup>2</sup> при 24°C и точка Вика 145°C при 5 кг при скорости нагревания 50°C/ч.

Примеры 2-6. Повторяют пример 1, но без катализатора (пример 2) или с катализатором из титана, как было описано выше (пример 3); или с применением катализаторов по изобретению (примеры 4-6).

Полученные результаты представлены в таблице.

Пример	Катализатор		Собственная вязкость	Точка Вика при 5 кг, °C	Примечание
	Состав	Количество моли			
2	Нет	Нет	0,4		Продукт гетерогенный, хрупкий
3	Ti(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	2,8·10 <sup>-3</sup>	1,5	140	Продукт желтоватый
4	(Zr-о-изоС <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub>	2,8·10 <sup>-3</sup>	1,31	145	Белый
5	Hf(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	2,8·10 <sup>-3</sup>	1,35	147	Белый
6*)	Zr(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> NaOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	2,8·10 <sup>-3</sup>	1,40	148	Белый

\*) Катализатор данного примера получают в безводной среде, растворяя 1 г натрия в 99 г н-бутанола, затем добавляют 16,7 тетрабутоксид циркония, затем раствор приливают к 200 мл н-бутанола.

Анализ результатов таблицы позволяет отметить следующее. Полиэфирамиды, полученные без катализатора, имеют незначительную характеристическую вязкость, неоднородные, рыхлые и не подходят для литья, экструдирования или вальцования, в то время как полиэфирамиды, полученные при использовании катализатора, полностью подходят для этих процессов.

Продукты, полученные в присутствии катализатора по изобретению (примеры 4-6), имеют белый цвет, а продукт, полученный в присутствии титанового катализатора (пример 3), имеет остаточную желтую окраску. При этом же молярном количестве катализатора и длительности реакции применение катализаторов по изобретению позволяет получать продукты с более высокой характеристической вязкостью и точкой Вика по сравнению с продуктами, полученными при использовании титанового катализатора.

Пример 7. Осуществляют технологию примера 1, приводят во взаимодействие 390 г дикарбонового полиамида 6 среднего молекулярного веса 1300 и 195 г дигидроксиполиокситетраметилена среднего молекулярного веса 650 в присутствии 1 г тетраизопропоксида циркония (Zr(о-изоС<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>) при 260°C и давлении 1 торр в течение 2,5 ч. Получают полиэфирамид очень белого цвета с характеристической вязкостью 1,55 и т.пл. 192°C. Величина удлинения при растяжении составляет 12,5% при 110 кг/см<sup>2</sup> при пороге текучести и 520% при 440 кг/см<sup>2</sup> при 20°C и точка Вика 163°C при 1 кг.

Пример 8. Повторяют технологию примера 1 и проводят взаимодействие 400 г дикарбонового полиамида 11 среднего молекулярного веса 2000 и 200 г дигидроксиполиоксипропилена со средней молекулярной массой 1000 в присутствии 1,4 г тетраэтоксид

гафния ( $\text{HfOC}_2\text{H}_5)_4$  при  $260^\circ\text{C}$  и вакууме 1 торр в течение 4 ч.

Полученный продукт имеет следующие показатели:

Окраска	Белая с заломами	5
Характеристическая вязкость		1,15
Точка плавления, $^\circ\text{C}$		173
Модуль кручения G при $22^\circ\text{C}$ , $\text{кг}/\text{см}^2$		700
Точка Вика, при 1 кг, $^\circ\text{C}$		160
Удлинение, %:		
при $140 \text{ кг}/\text{см}^2$		
на пороге текучести		18
при $410 \text{ кг}/\text{см}^2$		
на разрыв		510

При проведении той же технологии, но с заменой гафниевого катализатора на то же молярное количество тетрахлорида титана ( $\text{TiOC}_2\text{H}_5)_4$ , нужно 6 ч для получения продукта с той же вязкостью и, более того, продукт,

катализатора, имеет остаточную желтоватую окраску.

#### Формула изобретения

Способ получения полиэфирамидов реакцией в расплаве полиамида, содержащего концевые  $\text{COOH}$ -группы и полиоксидилэтиленгликоля в присутствии катализатора, отличающийся тем, что, с целью интенсификации процесса, а также исключения скрашивания конечного продукта, в качестве катализатора используют соединения формулы  $\text{M}(\text{OR})_4$ , в которой M является цирконием или гафнием, а R - алкил с 1-24 атомами углерода в количестве 0,01-5 вес.% от веса реакционной массы.

#### Источники информации,

принятые во внимание при экспертизе

1. Патент Франции № 2273021, кл. С 08 г 23/00, опублик. 1975 (прототип).

Составитель Л. Платонова  
 Редактор С. Тараненко      Техред Л. Пекарь      Корректор Г. Огар  
 Заказ 8447/80      Тираж 514      Подписное  
 ВНИИПИ Государственного комитета СССР  
 по делам изобретений и открытий  
 113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5  
 Филиал ВНИИПИ "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4