

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

75 899

Patent dodatkowy
do patentu _____

MKP C08g 20/18

Zgłoszono: 26.07.72 (P. 156 952)

Pierwszeństwo: 27.07.71 Czechosłowacja

Int. Cl.² C08G 69/20

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.73

Opis patentowy opublikowano: 15.10.1977

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Państwa Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Československá Akademie Věd, Praga (Czechosłowacja)

Sposób wytwarzania poliamidów przez anionową polimeryzację i kopolimeryzację cyklicznych laktamów

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania poliamidów przez polimeryzację, względnie kopolimeryzację cyklicznych laktamów, przy czym stosuje się kokatalizatory, które zawierają w cząsteczce co najmniej trzy sąsiadujące grupy $-N-CO-$ w uporządkowaniu albo sześcioczłonowym cyklicznym albo liniowym, w którym co najmniej jedna grupa karbonylowa związana jest bezpośrednio z dwoma podstawionymi atomami azotu. Ostatnio wymieniony warunek przy sześcioczłonowych heterocyklach wypełniony jest także i wtedy, gdy pierścień zawiera tylko dwa podstawione atomy azotu i trzy grupy okso, przy czym grupa okso między obu atomami azotu może być także zastąpiona przez grupę CS .

Kokatalizatory tego typu mają tę korzyść, że łatwo można opanować szybkość polimeryzacji jak również stopień polimeryzacji, a mianowicie albo przez stosowanie szczególnego kokatalizatora dopasowanego do użytego laktamu, albo przez stosowanie mieszaniny kokatalizatorów o różnej aktywności.

Polimeryzacja anionowa laktamów, jeżeli jest katalizowana tylko przez silne zasady, ma dostateczną szybkość tylko w stosunkowo wysokich temperaturach, na przykład przy $250^{\circ}C$, to jest powyżej temperatury topnienia poliamidu. Z tego względu metoda ta nie może być stosowana do polimeryzacji w formie, ponieważ przy zestawieniu stopu powstają próżniowe przestrzenie. Istotne podwyższenie szybkości polimeryzacji, które umożliwia polimeryzację poniżej temperatury topnienia powstającego poliamidu można osiągnąć tylko wtedy, gdy do mieszaniny laktam — katalizator dodane zostają pewne kokatalizatory. Jako katalizatory używane są na przykład sól sodowa laktamu lub wodorek sodu. Kokatalizatorami, które mogą tworzyć ośrodki wzrostu dla polimeru są na przykład kokatalizatory opisane w amerykańskim opisie patentowym nr 3 017 391.

Opisano niektóre skuteczne kokatalizatory polimeryzacji anionowej laktamów jak na przykład dwuacyloaminy, izocyjaniany i inne. Izocyjaniany są stosowane często ze względu na ich wysoką skuteczność i łatwą dostępność. Do wytwarzania wytrzymałych odlewów, jak duże koła zębate lub łożyska stosuje się w szczególności poliizocyjaniany.

Stosowanie izocyjanianów i poliizocyjanianów ma jednak tę wadę, że są one toksyczne i mają własności rakotwórcze. Ich skuteczność jest dla niektórych celów nawet zbyt wysoka, szczególnie przy stosunkowo niskich temperaturach około $150^{\circ}C$, przy których często przeprowadza się odlewanie. Jest to szczególnie niekorzystne

w przypadku bardzo dużych odlewów, przy których adiabaticzny przebieg polimeryzacji jest bardzo ważny dla uzyskania wyrobów wolnych od naprężeń. Zbyt wysoka szybkość polimeryzacji powoduje poza tym, że w wyniku szybko wzrastającej lepkości nie można usunąć z odlewu pęcherzy powietrza. Jeżeli chodzi o szybko polimeryzujące laktamy, dające stosunkowo niskotopliwy poliamid, część poliamidu wewnątrz odlewu może nawet zostać stopiona przez ciepło polimeryzacji, przez co mogą powstać wolne przestrzenie. Ponadto przy szybko polimeryzujących laktamach, jak kaprylolaktam lub laurylolaktam, czas życia inicjowanego stopu laktamowego jest zbyt krótki, tak że duże odlewy muszą być wytwarzane z kilku części.

Wyżej wymienione wady można usunąć przez zastosowanie kokatalizatorów według wynalazku. Jako związki posiadające w cząsteczce co najmniej trzy sąsiadujące ze sobą grupy $\text{--}\overset{\text{R}}{\text{N}}\text{--CO--}$ albo w sześcioczłonowym pierścieniu, albo w uporządkowaniu liniowym, lub mające w pierścieniu co najmniej jedną grupę karbonylową (grupę okso-) bezpośrednio związaną z dwoma podstawionymi atomami azotu można wymienić rozmaite substancje. Przykładem uporządkowania liniowego jest poliamid typu „nylon 1”, podczas gdy typowe związki heterocykliczne tego rodzaju przedstawiają na przykład symetryczne triazyny (o wzorze 1) lub heterocykliczne pochodne kwasu barbiturowego lub tiobarbiturowego (o wzorze 2).

W powyższych wzorach X jest atomem tlenu albo siarki, R oznacza grupę alkilową albo alkenylową z 1 do 18 atomami węgla, lub grupę aralkilową wyprowadzoną od niższego alkilu, lub cykloalkil z 5 lub 6 atomami w pierścieniu lub grupę aryłową z 1 do 3 pierścieni benzenowych, lub grupę alkosyaryłową wyprowadzoną z niższego alkilu, lub też grupę dwualkiloaminoaryłową, w której alkile są alkilami niższymi.

Anionowa polimeryzacja laktamowa przebiega z tymi kokatalizatorami wolniej i bardziej regularnie, niż z dwucyloaminami lub izocyjanianami. Ma to tę korzyść, że można lepiej kontrolować szybkość polimeryzacji, jak też odprowadzenie ciepła polimeryzacji. Przez to łatwiej jest wytwarzać duże odlewy bez zapadnięć. Sposób ten nadaje się również dużo lepiej do ciągłego wytłaczania rur, prętów, profili i tak dalej, niż dawniejsze sposoby, które stosują szybciej działające kokatalizatory. Równocześnie daje się łatwiej osiągnąć pożądany stopień polimeryzacji. Kokatalizatory według wynalazku nie są rakotwórcze.

Kokatalizatory według wynalazku mogą być wytworzone w rozmaity sposób, na przykład według Arnolda: Chem. Revs., 57, 47 /1957/ lub Bull. Chem. Soc. Japan 38, 1586 /1963/. Związki te są łatwo dostępne.

Niektóre pochodne sym. triazyny z różnymi podstawnikami przy atomie azotu, wymienione w następujących przykładach wytworzono w sposób opisany w Tetrahedron Letters 48, 4033 /1968/ lub w sposób analogiczny. Zastosowany sposób wytwarzania sym. triazyny opisano również w J. Org. Chem. 26 3334 (1961).

Kokatalizatory liniowe typu nylon-1 wytworzono w sposób podany przez Shashou i innych, porównaj J. Am. Chem. Soc. 82, 866 (1960). Stopień polimeryzacji jak i rodzaj grup końcowych nie są przy tym krytycznymi. Grupy końcowe są wyprowadzone przeważnie z alkoholu alifatycznego.

Pochodne kwasu barbiturowego względnie tiobarbiturowego są także łatwo dostępne i dają się wytworzyć znanymi sposobami. Tak na przykład kwasy 1,3-dwumetylo- i 1,3-dwuetylobarbiturowe otrzymano z handlowego 5,5-dwupodstawionego kwasu barbiturowego, porównaj Bush M.T. i inni; J. Pharmacol. 61, 139 (1937). Wszystkie inne N-podstawione kwasy barbiturowe i tiobarbiturowe można uzyskać przez reakcję 5,5-dwupodstawionych lub 5-jednopodstawionych chlorków kwasu malonowego z N-podstawionymi mocznikami lub tiomocznikami. Mogą być one również łatwo zsyntetyzowane z odpowiednich moczników lub tiomoczników i dwualkylowych estrów kwasu malonowego w obecności zasad, jak na przykład alkoholanów metali alkalicznych, jak to jest na przykład opisane w Organic Syntheses, Coll. Vol. II, 60 (1957).

Sposób według wynalazku wyjaśniono w niżej podanych przykładach nie ograniczających jego zakresu. Wszystkie udziały procentowe oznaczają udziały procentowe wagowe, o ile nie podano inaczej.

P r z y k ł a d I. 0,02473 g wodorku sodu w postaci 50% zawiesiny w oleju i 0,05152 g poli-N-/p-metoksyfenylo/-poliamidu-1 rozpuszczono w 11,66 g stopionego kaprolaktamu-6. Roztwór utrzymywano w łaźni o temperaturze 175°C. W ciągu 1 minuty roztwór zestalił się. Po 30 minutach produkt polimeryzacji zawierał 97,65% polipronamidu, którego liczba lepkościowa wynosiła 2,39. Podobny wynik otrzymano, gdy ogrzewano tę samą mieszaninę przez 60 minut w temperaturze 155°C. Produkt polimeryzacji zawierał prawie teoretyczną ilość równowagową poliamidu.

Podobny wynik otrzymano z taką samą ilością poli-N-fenylpoliamidu-1 lub poli-N-/m-tolilo/-poliamidu-1 jako kokatalizatorami. W przypadku prowadzenia polimeryzacji w temperaturze 155°C, po 60 minutach trwającej polimeryzacji, produkt polimeryzacji zawierał prawie teoretyczną ilość poliamidu.

Poli-N-/p-metoksyfenylo/-poliamid-1 wytworzono przez polimeryzację 35 g izocyjanianu p-metoksyfenylowego w 100 ml bezwodnego dwumetyloformamidu w temperaturze -58°C z dodatkiem 12 ml nasyconego roztworu cyjanku potasowego w suchym dwumetyloformamidzie. Polimeryzację przeprowadzono przy szybkim mieszaniu. Polimer strącono za pomocą metanolu i wysuszone w temperaturze 40°C pod zmniejszonym ciśnieniem. Inne kokatalizatory tego samego rodzaju wytworzono w analogiczny sposób z odpowiednich substancji wyjściowych.

Przykład II. Mieszaninę monomeru przygotowano według przykładu I, dodano przy tym jednak 0,5% molowych wodoru sodu i 0,3 do 0,5% molowych poli-N-alkilo-poliamidu-1. W tym przypadku alkil oznacza albo etyl, albo n-butyl, allil, oktadecyl, lauryl. Mieszaninę ogrzano do temperatury 175°C i utrzymywano w tej temperaturze. Po 60 minutach otrzymano produkt polimeryzacji z prawie teoretyczną zawartością równowagową polikaproamidu. Kokatalizatory wytworzono w sposób wspomnianych w przykładzie I.

Przykład III. W stopionej mieszaninie 25% gamma-metylo i epsilon-metylo-kaprolaktamu z 75% kaprolaktamu rozpuszczono 0,3% molowych wodoru sodu i 0,3% molowych poli-N-/n-butyl-/poliamidu-1. Mieszaninę utrzymywano przez 2 godziny w temperaturze 160°C. Otrzymany w ten sposób produkt polimeryzacji zawierał prawie teoretyczną równowagową ilość mieszanego poliamidu i monomerów.

Przykład IV. W mieszaninie 30% kaprylolaktamu i 70% kaprolaktamu w temperaturze 100°C rozpuszczono 0,3% molowych soli sodowej kaprolaktamu i 0,3% molowych poli-n-fenylpoliamidu-1 i stop utrzymywano przez 60 minut w temperaturze 170°C. Otrzymano produkt polimeryzacji, w którym osiągnięto prawie teoretyczny stosunek polimeru do monomeru.

Przykład V. Mieszaninę 25% laurylolaktamu i 75% kaprolaktamu kopolimeryzowano z tym samym katalizatorem i kokatalizatorem, jak w przykładzie IV. Po 60 minutach w temperaturze 180°C otrzymano mieszany produkt polimeryzacji, który zawierał prawie teoretyczną ilość równowagową polimeru.

Przykład VI. 0,5% molowych soli sodowej kaprolaktamu rozpuszczono w kaprolaktamie. Do tego dodano jeszcze 0,3% molowych poli-N-fenylpoliamidu-1, jako katalizatora i 0,2% molowych 1,3,5-trójetyl-s-triazyno-2,4,6-trionu jako regulatora. Mieszaninę utrzymywano w temperaturze 155°C. Zestaliła się w ciągu 10 minut. W przypadku powtórzenia tego samego doświadczenia z 0,25% molowych tego samego kokatalizatora i 0,25% molowych tego samego regulatora, mieszanina w takich samych warunkach zestaliła się w 18 minut. Z 0,45% molowych tego samego kokatalizatora i 0,05% molowych tego samego regulatora mieszanina zestaliła się już w 5 minut. Podobne wyniki otrzymano, w przypadku, gdy wyżej wymieniony regulator zastąpiony został innym izocyjanianem N-alkilowy, przy czym jako alkil stosowano metyl, n-butyl, allil, oktadecyl lub lauryl.

Przykład VII. 1% molowy wodoru sodu rozpuszczono w 85 g pirolidonu w temperaturze 80°C, do tego dodano 1,2 g poli-N-fenylpoliamidu-1. W ciągu 4 godzin w temperaturze 30°C otrzymano 10 polipirolidonu, podczas gdy bez kokatalizatora, tylko z taką samą ilością katalizatora powstało mniej niż 1% polimeru.

Przykład VIII. 0,4% molowych wodoru sodu i 0,3% molowych poli-N-/n-butyl-/poliamidu-1 rozpuszczono w kaprylolaktamie w temperaturze około 100°C. Mieszaninę utrzymywano przez 60 minut w temperaturze 160°C. Tak otrzymany produkt polimeryzacji zawierał prawie teoretyczną ilość równowagową polikapryloamidu. Analogiczny wynik otrzymano z laurylolaktamem, który ogrzewano w temperaturze 160°C, w takich samych warunkach.

Przykład IX. 0,32 g wodoru sodu w postaci 50% zawiesiny w oleju 0,455 g 1,3,5-trójetyl-sym-triazyno-2,4,6-trionu rozpuszczono w 71,1 g kaprolaktamu w temperaturze 100°C. Tak otrzymany roztwór ogrzewano w temperaturze 175°C w atmosferze gazu obojętnego (azot lub argon). W ciągu 2 minut roztwór zestalił się i po 30 minutach produkt polimeryzacji zawierał około 95% polikapronamidu, którego liczba lepkościowa (w krezolu) wynosiła 2,47, odpowiednio do stopnia polimeryzacji 342.

Gdy tę samą polimeryzację prowadzono w obecności 0,517% molowych sodu i 0,167% molowych tego samego kokatalizatora, stop zestalił się w 14 minut. Po 60 minutach produkt polimeryzacji zawierał około 96% polikapronamidu o liczbie lepkościowej 3,54 odpowiadającej stopniowi polimeryzacji 535.

Kokatalizator w tym przykładzie wytworzono z izocyjanianu potasowego i jodku etylu w następujący sposób: przygotowano zawiesinę z 30 g suchego KNCO w 110 g bezwodnego sulfotlenku dwumetylowego. Zawiesinę ogrzano do temperatury 70–80°C i dodawano kroplami jodek etylu. Następnie podwyższono temperaturę do 135°C i utrzymywano na tym poziomie przez 1 godzinę. Następnie mieszaninę reakcyjną schłodzono, dodano 50 ml etanolu i odsączono osad. Rozpuszczalnik oddestylowano i resztę przekrystalizowano z etanolu.

Przykład X. 0,9% molowych soli sodowej kaprolaktamu i 0,3% molowe 1,3,5-trój-/n-butyl-/sym-triazyno-2,4,6-trionu rozpuszczono w stopionym kaprolaktamie i roztwór utrzymywano przez 90 minut przy 175°C. Produkt polimeryzacji zawierał 95,5% polikapronamidu o stopniu polimeryzacji około 350.

Przykład XI–XXIII. Polimeryzowano mieszaninę kaprolaktamu, wodoru sodu i rozmaitych kokatalizatorów o wzorze ogólnym 3. Warunki, składy układu katalitycznego i wyniki przedstawia następująca tablica 1.

Przykład XXIV. Stopiono mieszaninę 80% kaprolaktamu i 20% gamma-metylokaprolaktamu i rozpuszczono w niej w temperaturze 100°C 0,5% molowych wodoru sodu i 0,17% molowych 1,3,5-trójfenyl-sym-triazyno-2,4,6-trionu. Po 60 minutach w temperaturze 170°C otrzymano produkt polimeryzacji, który zawierał prawie teoretyczną ilość równowagową poliamidu mieszanego.

Przykład XXV. 0,5% molowych wodorku sodu i 0,16% molowych 1,3,5-trój-(p-tolilo)-sym-triazyno-2,4,6-trionu rozpuszczono w stopionej mieszaninie 15% laurylolaktamu i 85% kaprolaktamu. Po 60 minutach w temperaturze 170°C uzyskano produkt polimeryzacji o prawie teoretycznej zawartości mieszanego poliamidu. Podobny wynik otrzymano z tą samą ilością 1,3,5-trójfenylo-sym-triazyno-2,4,6-trionu.

Przykład XXVI. 0,01648 moli sodowej kaprolaktamu rozpuszczono w 12,79 g stopionego kaprolaktamu. Jako kokatalizatora dodano 0,01373 g 1,3,5-trójetylo-sym-triazyno-2,4,6-trionu i 0,018 g 1,3,5-trójfenylo-sym-triazyno-2,4,6-trionu. Po 9–10 minutach w temperaturze 155°C utworzył się stały produkt polimeryzacji. Gdy stosunek składników zmieniono w ten sposób, że składnik trójfenyłowy wynosił 21% a składnik trójetyłowy 79% w odniesieniu do sumy kokatalizatora, to mieszanina została się dopiero po 28 minutach. Jeżeli jednak zawartość procentowa składnika trójfenyłowego osiągnęła 95, mieszanina została się już po 5 minutach.

Przykład XXVII. 1% molowy wodorku sodu rozpuszczono w temperaturze 80–90°C w pirolidynie i roztwór następnie ochłodzono do temperatury 40°C. Do tego roztworu dodano 0,33% molowych 1,3,5-trójfenylo-sym-triazyno-2,4,6-trionu i pozostawiono roztwór na 24 godziny. Uzyskano produkt polimeryzacji z 30% poliamidu. Przy nieobecności kokatalizatora nie wytworzył się praktycznie żaden poliamid (konwersja poniżej 1%).

Przykład XXVIII. 0,5% molowych soli sodowej kaprolaktamu i 0,435% molowych kwasu 1,3-dwumetylo-5,5-dwuetylobarbiturowego rozpuszczono w 100 g kaprolaktamu i utrzymywano w temperaturze 175°C w atmosferze gazu obojętnego. Roztwór zestalił się w ciągu 3 minut i zawierał po 30 minutach w tej temperaturze 95,6% bardzo jasnego polikapronamidu, który wykazał średni stopień polimeryzacji 946.

Przykład XXIX. Powtórzono doświadczenie z przykładu XXVIII, jednakże z 0,3% molowych soli sodowej i 0,278% molowych tego samego kokatalizatora. W tym przypadku temperatura polimeryzacji wynosiła tylko 155°C. Roztwór zestalił się w ciągu 12 minut i po 60 minutach w tej samej temperaturze produkt polimeryzacji zawierał około 96% bardzo jasnego poliamidu. Jego liczba lepkościowa (oznaczona w krezolu) wynosiła 8,23, co odpowiada stopniowi polimeryzacji 1718.

Przykład XXX. Ogrzewano w temperaturze 210°C w atmosferze gazu obojętnego kaprolaktam, do którego dodano 0,293% molowych jego soli sodowej i 0,925% molowych podanego w przykładzie XXVIII kokatalizatora. Roztwór zastalił się już po 2 minutach i po 30 minutach w tej samej temperaturze zawierał 91% polikapronamidu, o stopniu polimeryzacji 572.

Przykład XXXI. 0,003 mola wodorku sodu i 0,003 mola kwasu 1,3,5,5-czterometylobarbiturowego rozpuszczono w 1 molu kaprolaktamu (w temperaturze 100°C) i roztwór utrzymywano przez 1 godzinę w temperaturze 175°C. Produkt polimeryzacji zawierał 96% bardzo jasnego polikapronamidu, który wykazywał średni stopień polimeryzacji około 1000. Podobne wyniki uzyskano z kwasem 1,3-dwufenylo-, lub 1-fenylo-3-/n-butylo-, lub 1-fenylo-3-oktadecylo-5,5-dwumetylobarbiturowym, gdy związki te zastosowano jako kokatalizatory w tym samym stężeniu.

Przykład XXXII. 0,037 g wodorku sodu pod postacią 50% zawiesiny w oleju rozpuszczono w 13,73 g kaprolaktamu w temperaturze 85°C. Po czym rozpuszczano również w tym roztworze 0,118 g kwasu 1,3-dwufenylo-5,5-dwumetylo-4-tiobarbiturowego. W temperaturze 175°C w ciągu 6 minut otrzymano stały produkt polimeryzacji. Po 60 minutach żółtawy produkt polimeryzacji zawierał około 96% wielkocząsteczkowego poliamidu.

Podobne wyniki osiągnięto, gdy powyższy kokatalizator zastąpiony został tą samą ilością kwasu 1-fenylo-3-/p-metoksy-, lub 1-fenylo-3-/p-dwuetyloaminofenylo-, lub 1-fenylo-3-/p-tolilo-/5,5-dwumetylo-4-tiobarbiturowego.

Przykład XXXIII. W roztopionej mieszaninie 20% gammametylo-kaprolaktamu i 80% kaprolaktamu rozpuszczono najpierw 0,5% molowych soli sodowej gamma-metylokaprolaktamu, po czym 0,3% molowych kokatalizatora według przykładu XXVIII. W ciągu 60 minut w temperaturze 175°C uzyskano produkt polimeryzacji, który zawierał prawie teoretyczną ilość poliamidu odpowiadającą stanowi równowagi między polimerem mieszanym a obu monomerami.

Przykład XXXIV. 12 g kaprylolaktamu zawierającego 0,3% molowych kokatalizatora według przykładu XXVIII, rozpuszczono w 100 g kaprolaktamu, który zawierał 0,3% molowych jego soli sodowej. Mieszaninę utrzymywano przez 60 minut w temperaturze 160°C. Bardzo jasny produkt polimeryzacji zawierał poliamid mieszany w ilości, która była bardzo bliska teoretycznej zawartości równowagowej.

Podobne wyniki otrzymano z mieszaniną 80% kaprolaktamu i 20% laurylolaktamu. Produkt polimeryzacji po 90 minutach w temperaturze 180°C zawierał prawie teoretyczną ilość równowagową polimeru mieszanego i obu monomerów.

Przykład XXXV–XLVI. Polimeryzowano kaprolaktam w warunkach podanych w przykładzie XXVIII w obecności jego soli sodowej z różnymi kokatalizatorami, które odpowiadały wyżej podanemu ogólnemu

wzorowi 2, przy czym X oznaczało zawsze atom tlenu. Podstawniki $R_1 - R_4$ miały znaczenie podane w poniższej tablicy 2. C_{Na} jest stężeniem soli sodowej kaprolaktamu a C_A — stężeniem kokatalizatora.

Przykład XLVII. Przez stopniowe rozpuszczanie 0,3% molowych wodorku sodu i 0,3% molowych kwasu 1,3,5-czteromerylobarbiturowego w 1 molu kaprolaktamu przygotowano mieszaninę polimeryzacyjną. Mieszaninę utrzymywano przez 60 minut w temperaturze 160°C . Otrzymano bardzo jasny produkt polimeryzacji z równowagową zawartością poliamidu. Liczba lepkościowa wynosiła 8,32. Podobny wynik osiągnięto z lauryno-laktamem przy takich samych warunkach.

Przykład XLVIII. 0,067 g 50% zawiesiny olejowej wodorku sodu rozpuszczono w 10,8g α -pirolidonu w temperaturze 80°C . W tak uzyskanym roztworze rozpuszczono 0,245 g 1,3-dwumetyloweronalu. W ciągu 4 godzin w temperaturze 25°C spolimeryzowało około 10% monomeru i polimer oddzielono po postaci osadu. Przy nieobecności kokatalizatora roztwór tylko lekko mętniał i praktycznie nie otrzymano polimeru.

Wspomniana w powyższych przykładach dyspersja wodorku sodu w oleju została przygotowana z czystego oleju parafinowego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania poliamidów przez anionową polimeryzację i kopolimeryzację cyklicznych laktamów; znamienny tym, że polimeryzację względnie kopolimeryzację prowadzi się w obecności kokatalizatorów, które w czasteczce zawierają co najmniej trzy sąsiadujące grupy $-\text{N}(\text{R})-\text{CO}-$ lub co najmniej dwie sąsiadujące grupy $-\text{N}(\text{R})-\text{CX}-$ w uporządkowaniu liniowym lub cyklicznym sześciocząłowym, przy czym X jest atomem tlenu lub siarki a R oznacza grupę alkilową lub alkenylową o 1–18 atomach węgla, grupę aralkilową wyprowadzoną z niższych alkili, grupę aryłową o 1–3 pierścieniach benzenowych, grupę alkoksaryłową wyprowadzoną z niższych alkili, grupę dwualkiloaminoaryłową lub grupę cykloalkilową z 5 lub 6 atomami węgla w pierścieniu.

2. Sposób według zastr. 1, znamienny tym, że jako kokatalizator stosuje się poliamid „nylon-1” z $-\text{N}(\text{R})-\text{CO}-$ jednostek elementarnych, przy czym R oznacza grupę alkilową względnie alkenylową o 1–18 atomach węgla, lub grupę aryłową wprowadzoną z niższych alkili, lub grupę aryłową o 1–3 pierścieniach benzenowych lub grupę alkoksaryłową wyprowadzoną z niższych alkili, lub grupę dwualkiloaminoaryłową.

3. Sposób według zastr. 1, znamienny tym, że jako kokatalizator stosuje się heterocykliczny związek o wzorze ogólnym 1, w którym podstawniki mają to samo znaczenie co w zastr. 1.

4. Sposób według zastr. 1, znamienny tym, że jako kokatalizator stosuje się związek o wzorze ogólnym 4, w którym R i X mają to samo znaczenie co w zastr. 1 i R_1 w szczegółowym przypadku może oznaczać atom wodoru, albo mieć to samo znaczenie co R.

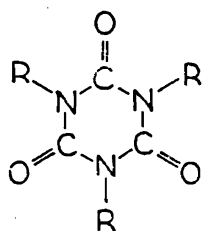
5. Sposób według zastr. 1, znamienny tym, że stosuje się jednocześnie co najmniej dwa różne kokatalizatory o różnej aktywności.

Tablica 1

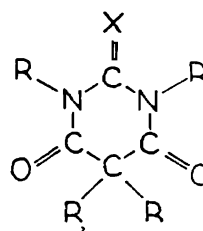
Przy- kład	R	R ¹	Na % mol.	A % mol.	°C	Czas minut	% wagowy poliamidu	[η]
XI	C ₁₂ H ₂₅	R	1,05	0,36	175	30	95,1	2,51
XII	CH ₃	R	0,5	0,17	175	60	95,6	4,73
XIII	C ₁₈ H ₃₇	R	1,1	0,4	175	60	95,7	2,43
XIV	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	0,5	0,45	175	60	96,0	4,30
XV	C ₆ H ₅	C ₄ H ₉	0,5	0,49	155	120	96,1	4,80
XVI	O—CH ₃ .C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	1,0	0,40	180	90	95,2	2,50
XVII	C ₄ H ₉	C ₆ H ₅ .CH ₂	0,7	0,20	150	120	96,3	4,38
XVIII	C ₆ H ₅	R	0,51	0,163	175	30	96,3	2,94
XIX	C ₆ H ₅	R	0,51	0,163	155	60	95,9	3,01
XX	C ₆ H ₅	R	0,3	0,100	155	60	96,1	7,21
XXI	p-CH ₃ .C ₆ H ₄	R	0,729	0,158	175	120	95,9	4,18
XXII	p-MeOC ₆ H ₄	R	0,51	0,49	175	30	96,3	3,90
XXIII	C ₆ H ₅ CH ₂	R	0,7	0,16	175	60	96,0	3,00

Tablica 2

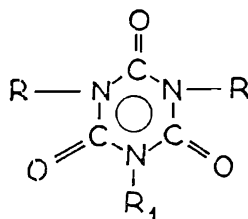
Przykład	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	C _{Na} % mol.	C _A % mol.	°C	Czas w minu- tach	% kon- wer- sji	[η]
XXXV	CH ₃	CH ₃	n-C ₄ GH ₉	p-CH ₃ O.C ₆ H ₄	0,32	0,30	175	60	96,1	8,01
XXXVI	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	p-/C ₂ H ₅ / ₂ N. .C ₆ H ₄	0,51	0,48	155	120	96,9	3,92
XXXVII	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₁₁ /cyklo/	0,60	0,40	180	30	95,2	4,38
XXXVIII	C ₆ H ₅ .CH ₂	C ₆ H ₅ .CH ₂	CH ₃	CH ₃	0,53	0,33	180	30	95,7	7,68
XXXIX	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	0,31	0,30	190	30	95,8	8,11
XL	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	0,29	0,31	175	30	95,9	7,90
XLI	C ₆ H ₁₁ /cyklo/	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	0,43	0,40	175	30	95,3	4,76
XLII	CH ₂ = CH.CH ₂	CH ₂ = CH.CH ₂	CH ₃	CH ₃	0,33	0,40	175	60	96,3	4,60
XLIII	C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	0,70	0,50	150	120	97,0	3,44
XLIV	C ₅ H ₁₁	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	0,35	0,50	160	60	97,2	3,82
XLV	C ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	0,50	0,35	175	120	96,6	4,02
XLVI	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	H	0,53	0,25	176	60	94,0	2,9



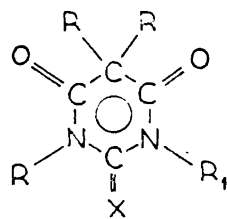
WZOR 1



WZOR 2



WZOR 3



WZOR 4