



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 226 271

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)
(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 24 05 82
(21) PV 3818-82

(11) (B 1)

(51) Int. Cl.³
C 08 G 69/46,
C 08 G 69/20

(40) Zveřejněno 29 07 83
(45) Vydáno 15 04 85

(75)
Autor vynálezu

KRÁLÍČEK JAROSLAV prof. ing. DrSc.,
NEUHÄUSEL EMIL ing., PRAHA,
KUBÁNEK VLADIMÍR doc. ing. DrSc., KRALUPY NAD VLTAVOU,
MAREK PETR ing., ČELÁKOVICE

(54)

Způsob výroby kopolyamidů

Vynález se týká způsobu přípravy kopolyamidů z homopolyamidů v přítomnosti komplexních organických soušenin hliníku a sodíku jako iniciátorů při amidačních reakcích.

Kopolyamidy v jejichž řetězcích jsou vázány dvě nebo větší počet základních strukturních jednotek, se v současné době připravují buď hydrelýtickou kationteovou a anionteovou kopolymerací směsí laktamů, nebo směsnou polykondenzací většího počtu diaminů a dikarboxylových kyselin nebo polykondenzací směsí ω -aminokyselin. K dosažení vhodných vlastností se používá též kombinace uvedených postupů.

Směsnými polyreakcemi vznikají kopolyamidy jejichž složení závisí na zastoupení jednotlivých komponent i na způsobu provedení. Vlastnosti kopolymerů jsou však závislé do značné míry též na architektuře řetězce kopolymeru, zejména na vzájemné poloze jednotlivých monomerů v řetězci. Výstavba řetězce je určována relativními rychlostmi kopolymerace jednotlivých složek, které závisí na struktuře komonomerů, teplotě, době polyreakce a na druhu katalyzátorů určujících reakční mechanismus. V závislosti na uvedených faktorech lze připravit blokové nebo statistické kopolyмеры i přechodné typy.

Kopolyamidy lze připravit z homopolyamidů zahříváním tavenin jejich směsí nad teplotou tání za využití přeamidačních reakcí probíhajících v systému. Rychlost přeamidačních reakcí je však v tomto případě velmi pomalá a doba dosažení rovnováhy za vzniku statistického kopolyamidu činí až několik hodin. Vyšších rychlostí přeamidačních reakcí lze dosáhnout v přítomnosti bazických iniciátorů používaných při anionteové polymeraci laktamů, jako jsou alkalické soli laktamů, alkalické soli N-alkylamidů karboxylových kyselin nebo kyselých

z nichž tyto soli v reakční směsi vznikají jako alkoholáty a hydroxidy alkalických kovů. Hlavním problémem při jejich využití je obtížné dávkování do reakční směsi a dále značná citlivost k vlhkosti snižující reprodukovatelnost procesu a vedoucí k degradaci kopolymerů.

Předmětem vynálezu je způsob přípravy kopolyamidů z homopolyamidů přeamidační reakcí dvou nebo více homo nebo i kopolyamidů v přítomnosti komplexních organických sloučenin hliníku a sodíku typu $\text{Na Al X}_{4-n}\text{Y}_n$, kde X je laktamový zbytek odvozený s výhodou od 6-kaprolaktamu nebo vodíku, Y pak zbytek od alkoholu, nejlépe od 2-methoxyetanolu a kde $n = 0 \text{ až } 4$. Mezi tyto sloučeniny náleží např. $\text{NaAl/Kl/}_2\text{/OCH}_2 - \text{CH}_2\text{/OCH}_3\text{/}_2$ bismethoxyethoxydikaprolaktamohlinitan sodný nebo NaAl/Kl/_4 tetrakaprolaktamohlinitan sodný.

Tyto sloučeniny jsou známy jako velmi účinné iniciátory aniontové polymerace laktamů, jejichž velkou předností proti dosud používaným iniciátorům, je menší citlivost k vlhkosti a snadné dávkování do reakční směsi. Koncentrace těchto iniciátorů používaných k urychlení přeamidačních reakcí při přípravě kopolyamidů z homopolyamidů se pohybuje mezi 0,05-5 mol % a dávkují se za míchání buď přímo do taveniny směsi polyamidů nebo je lze dávkovat do směsi výchozích granulátů před zahříváním nad jejich teplotu tání. Vzhledem ke značné citlivosti polyamidů k vlhkosti i ke kyslíku při vyšších teplotách je třeba dávkování i vlastní přeamidační reakce provádět v inertní atmosféře dusíku nebo argonu.

Kopolyamidy lze na základě tohoto vynálezu připravit v přítomnosti uvedených iniciátorů ze směsí dvou nebo většího počtu libovolných homo- nebo i kopolyamidů připravených na bázi laktamů nebo diaminů a dikarboxylových kyselin jako například polykaprolaktamu, polyenantholaktamu, polykaprylolaktamu, polylaurolaktamu nebo i kopolyamidů připravených z uvedených laktamů, dále polykondenzátů 11-aminoundekanové kyseliny a polykondenzátorů hexametylendiaminu a kyseliny adipové resp. sebakové. Z výchozích kopolyamidů lze použít např. kopolymerů na bázi hexametylendiaminu, kyseliny adipové a kaprolaktamu apod.

K přípravě kopolyamidů přeamidací lze podle vynálezu použít směsí uvedených polyamidů nebo i kopolyamidů v libovolném vzájemném poměru podle požadovaných konečných vlastností. Rychlost přeamidačních reakcí lze řídit koncentrací iniciátoru a dobou, připravené kopolyamidy mají vzhledem k značné rychlosti přeamidace při obvykle používaných koncentracích iniciátoru a reálným dobám reakce statistický charakter.

Rychlost výměnných přeamidačních reakcí lze zvýšit dále přidávkem látek, které jsou známy jako aktivátory aniontové polymerace laktamů jako jsou N-acyllaktamy, isokyanáty nebo jejich deriváty pod. V koncentracích používaných při aniontové polymeraci laktamů obvykle v rozsahu 0,1 až 1% mol.

Předností tohoto postupu je příprava takových kopolyamidů, které není možné připravit aniontovou kopolymerací laktamů vzhledem k charakteru výchozích monomerních jednotek jako jsou diaminy a dikarboxylové kyseliny.

Další výhodou je operativnost jakou lze připravit kopolyamidy z polymerních surovin i u malých výrobců bezprostředně v relativně malých zpracovatelských zařízeních jako jsou hnětače, vstřikovací a vytlačovací stroje aniž je pro tyto účely nutné pořizovat relativně náročná polymerační zařízení. Tato okolnost a možnost libovolné kombinace výchozích komerčně vyráběných polyamidů umožňuje vyrábět na jediném zařízení širokou paletu nových kopolyamidů a optimalizovat jejich složení podle průběžných požadavků odběratelů. Takový postup přináší dále úspory na pracnosti, úspory energií a lepší využití materiálů.

Kopolyamidy připravené podle uvedeného vynálezu lze využít v závislosti na koncentraci a počtu složek pro tváření výrobků, vícesložkové kopolyamidy s nižšími teplotami tání naleznou uplatnění jako tavná adheziva pro ekonomické a produktivní lepení papíru, textilu, kůže, dřeva a pod.

Prveřadou podmínkou pro přípravu kopolyamidů podle vynálezu je nízký obsah vlhkosti, kterou je nutné z výchozích po-

lyamidů odstranit sušením na obsah nižší než 0,1 % hm. Při vyšším obsahu vody dochází jak k hydrolýze iniciátoru, tak k hydrolýze výchozích polyamidů i vznikajícího kopolyamidu. Tyto vedlejší nežádoucí reakce mají za následek pokles molekulové hmotnosti i pokles koncentrace iniciátoru a jím vytvářených amidových aniontů zodpovědných za rychlý a reprodukovatelný průběh přeamidace. Výhodou iniciátorů používaných podle vynálezu je dále přítomnost aromatického uhlovodíku v jehož roztoku jsou běžně dodávány a který usnadňuje odstraňování posledních zbytků vázané vody azeotropickou destilací při zahřívání násady. Kromě toho je známo z aplikací těchto iniciátorů na aniontovou polymeraci 6-kaprolaktamu, že jsou podstatně méně citlivé k přítomnosti vlhkosti než ostatní druhy silně bazických iniciátorů jako je sodná sůl 6-kaprolaktamu apod., to patří též k dalším přednostem navrhovaného postupu vzhledem k běžné praxi v závodech.

Postup přípravy kopolyamidů lze uskutečnit tak, že se směs homopolyamidů ve formě granulátu nebo předem zhomogenizovaný granulát připravený ze směsí výchozích polyamidů dávkuje do vhodného zpracovatelského zařízení jakým může být buď vstřikovací či vytlačovací stroj nebo hnětač, k surovině se dávkuje iniciátor dle vynálezu.

Způsob podle vynálezu je dále vysvětlen na příkladech jeho provedení.

Příklad 1

50 mol % poly-6-kaprolaktamu připraveného hydrolytickou polymerací 6-kaprolaktamu a 50 mol % poly-12-lauiolaktamu připraveného týmž postupem bylo v přítomnosti 0,3 mol % tetra-kaprolaktamohlinitanu sodného zahříváno za hnětení po dobu 10 min. při teplotě 505 K. V porovnání s výchozími homopolyamidy, jejichž teploty tání dosahovaly 492, resp. 449 K, měl konečný produkt teplotu tání 407 K.

Metodou NMR spektrometrie bylo prokázáno, že se jedná o statistický kopolymer.

Příklad 2

80 mol % poly-6-kaprolaktamu připraveného hydrolytickou polymerací 6-kaprolaktamu v přítomnosti 2 mol % AH soli bylo za míchání v hnětači zahříváno pod inertní atmosférou dusíku s 19,5 % mol nylonu 66 a s 0,5 mol % bis/-2-methoxyethoxy/-di-kaprolaktamohlinitanu sodného při teplotě 490 K po dobu 20 min. Teplota tání jen mírně u kopolyamidů klesala s dobou zahřívání na 451 K.

NMR spektrometrie prokázala statistický charakter řetězce.

Příklad 3

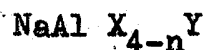
17,4 g kopolyamidu připraveného polykondenzací 6-kaprolaktamu s hexametylendiamoniumdipátem v poměru 1:1 za míchání v přítomnosti 0,2 mol % bis/-2-methoxyethoxy/dihydridohlinitanu sodného zahříváno s 14,0 g 8-kaprylolaktamu při teplotě 510 K po dobu 85 min. homogenní produkt vykazoval teplotu tání 449 K a dobré zpracovatelské vlastnosti. Obsah krystalické fáze byl nižší než 30 %.

Příklad 4

50 mol % poly-6-kaprolaktamu připraveného alkalickou polymerací 6-kaprolaktamu a 50 mol % kopolymeru 6-kaprolaktamu a 12-lauroolaktamu v mol. poměru 1:1, připraveném týmž způsobem se hnětl po dobu 15 minut za přítomnosti 1,0 mol % tetra-kaprolaktamohlinitanu sodného při teplotě 523 K. V porovnání s výchozími polymery, jejichž body tání činily 492 K resp. 407 K měl produkt teplotu tání 395 K. Metodou DSC bylo dokázáno, že se jedná o síťovaný kopolymer s obsahem krystalické fáze pod 5 %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby kopolyamidů přeamidací směsí libovolných alifatických polyamidů nebo kopolyamidů v přítomnosti bazických iniciátorů nad teplotou tání směsí, vyznačený tím, že se jako iniciátorů použije komplexních organokovových sloučenin hliníku a sodíku obecného vzorce



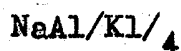
kde X je zbytek odvozený od laktamu nebo vodíku

Y je zbytek odvozený od alkoholu

n je rovno 0 až 4

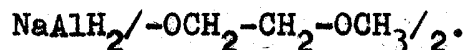
v koncentracích 0,01 až 5 mol % vztaženo na veškerý polyamid.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se jako iniciátoru použije tetrakaprolaktamohlinitanu sodného vzorce



kde Kl je zbytek odvozený od kaprolaktamu.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se jako iniciátoru použije bis-/methoxyethoxy/-dihydridohlinitanu sodného vzorce



4. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se jako iniciátoru použije bis-/methoxyethoxy/dikaprolaktamohlinitanu sodného.