



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

217874

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 09 03 81
(21) (PV 1726-81)

(40) Zveřejněno 28 05 82

(45) Vydáno 15 11 84

(51) Int. Cl.³

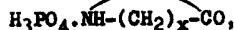
C 08 G 69/16
C 08 G 69/46

(75)
Autor vynálezu

KONDELÍKOVÁ JAROSLAVA ing. CSc., KARHAN FRANTIŠEK, PRAHA,
ALIJEV RIZO ing., LENINGRAD (SSSR), PROKOPOVÁ IRENA ing., NERATOVICE,
KRÁLÍČEK JAROSLAV ing. DrSc., PRAHA, KRAJNÍK VÁCLAV ing., BRATISLAVA,
GOMOLA RUDOLF, STRAKONICE, CUPÁK FRANTIŠEK RNDr.,
ONDERIŠIN ŠTEFAN ing., HUMENNÉ

(54) Způsob polymerace a kopolymerace vysušených nízkomolekulárních
vodou extrahovatelných podílů z výroby polyamidu 6

Vynález se týká způsobu polymerace a
kopolymerace vysušených nízkomolekulárních
vodou extrahovatelných podílů z výroby poly-
amidu 6 a/nebo cyklických oligomerů 6-kapro-
laktamu, jehož podstata spočívá v tom, že
se jako iniciatoru použije soli bezvodé ky-
seliny fosforečné s laktamy obecného vzorce



kde x je 3 až 11, v koncentraci 0,1 až 10 %
mol při teplotách 200 až 340 °C. Dále se
polymerace může provádět v přítomnosti lak-
tamů ω -aminokyselin obecného vzorce



kde x je 3 až 11, nebo jejich směsí.

Vynálezu lze použít při využití nízkomolekulárních vodou extrahovatelných podílů, odpadajících při výrobě polyamidu 6.

Vynález se týká způsobu polymerace a kopolymerace nízkomolekulárních vodou extrahovatelných podílů, odpadajících při výrobě polyamidu 6 nebo cyklických oligomerů 6-kaprolaktamu.

Při polymeraci 6-kaprolaktamu vzniká na rozdíl od polymerace laktamů s vyšším počtem uhlíků v cyklu než šest rovnovážný produkt, který kromě polymeru obsahuje rovněž nezreagovaný monomer a cyklické i lineární oligomery. Monomer i oligomery je pro vláknářské i ostatní aplikace polyamidu 6 nutno z reakčního produktu odstranit extrakcí řadu rozpouštědel, z nichž nejpoužívanější je voda. Proto je tato část reakčního produktu označována jako "vodou extrahovatelné podíly". Jejich rovnovážný obsah i složení závisí na teplotě. Při teplotách, používaných při výrobě polyamidu 6 (to je 220 až 280 °C) tvoří vodou extrahovatelné podíly 6 až 12 % a skládají se z převážné části (2/3 až 3/4) z 6-kaprolaktamu. Zbytek tvoří oligomery, převážně (9/10) cyklické. Z nich pak je nejvíce zastoupen cyklický dimer 6-kaprolaktamu.

Zužitkování vodou extrahovatelných podílů, které obsahují cennou polyamidotvornou surovinu, je ekonomicky významným úkolem. K jejich zpracování bylo navrženo mnoho postupů; většina vychází z regenerace pouze monomeru, například destilací. Na monomer lze převést i cyklické oligomery štěpením v přítomnosti silných kyselin nebo katalytickým štěpením v plynné fázi. Regenerovaný 6-kaprolaktam však obvykle není dostatečně čistý a snižuje kvalitu výsledného produktu, to je polyamidu 6.

Nejefektivnější využití vodou extrahovatelných podílů (po odstranění vody zahustěním) by mělo být jejich přímé zpracování polymerací. Japonský patent 72 24,676 a maďarský patent 332 (1968) chrání jejich přímé zpracování přidáním do přebytku 6-kaprolaktamu a následující aniontovou polymerací.

Přímé zpracování hydrolytickou polymerací není dosud využíváno, neboť přítomné cyklické oligomery především cyklický dimer 6-kaprolaktamu snižují rychlost hydrolytické polymerace natolik, že v technologicky běžných dobách polymerace (tj. do 24 hodin) nelze získat rovnovážný polymer o dostačujícím polymeračním stupni. Tak například při 260 °C je rovnováhy monomer-oligomer-polymer dosaženo po dvaceti hodinách polymerace (iniciátor 2 % mol kyseliny 6-aminokapronové). Přidá-li se do stejné výchozí směsi 5 % mol cyklického dimera 6-kaprolaktamu, rovnováhy je při stejné teplotě dosaženo až po 70 hodinách. Málo účinná je i polymerace směsi 6-kaprolaktamu a jeho oligomerů účinkem vody v kombinaci s kyselinou fosforečnou (Chem. průmysl 26, 125 /1976/).

Uvedené nedostatky odstraňuje způsob polymerace a kopolymerace vysušených nízkomolekulárních vodou extrahovatelných podílů z výroby polyamidu 6 s obsahem vody nižším než 0,2 % hmot., které obsahují 6-kaprolaktam a jeho cyklické a lineární oligomery a/nebo - cyklických oligomerů 6-kaprolaktamu obecného vzorce $[\text{NH-CO}(\text{CH}_2)_5]_n$, kde n je 2 až 9, podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se jako iniciátoru používá soli bezvodé kyseliny fosforečné a laktamy ω -aminokyselin obecného vzorce $\text{H}_3\text{PO}_4\cdot\text{NH}-(\text{CH}_2)_x\text{-CO}$, kde x je 3 až 11, s výhodou soli 6-kaprolaktamu s bezvodou kyselinou fosforečnou o koncentraci 0,1 až 10 % mol při teplotách 200 až 340 °C. Dále se polymerace vodou extrahovatelných podílů může provádět v přítomnosti laktamů ω -aminokyselin obecného vzorce $\text{NH}-(\text{CH}_2)_x\text{-CO}$, kde x je 3 až 11, s výhodou 6-kaprolaktamu, nebo jejich směsí. Při použití 6-kaprolaktamu je pak výsledným produktem polyamid 6, při použití jiných laktamů vznikají kopolymery těchto laktamů a 6-kaprolaktamem, při použití směsi laktamů vznikají ter- a multipolymery. Výhoda tohoto způsobu spočívá v tom, že rychlost polymerace cyklických oligomerů, iniciovaná solemi podle vynálezu je ve srovnání s jejich hydrolytickou polymerací řádově rychlejší a cyklické oligomery, obsažené ve vodou extrahovatelných podílech, nejsou zpomalující složkou polymerace 6-kaprolaktamu, respektive laktamů ω -aminokyselin.

Další výhodou uvedeného způsobu je skutečnost, že kyselina fosforečná zůstává zabudová-

na do řetězce polymeru nebo kopolymeru a snižuje tak hořlavost polyamidů. Uvedená vlastnost se projevuje výrazněji s klesajícím polymeračním stupněm, to je se stoupající koncentrací iniciátoru.

Příprava solí laktamů s bezvodou kyselinou fosforečnou je popsána v autorském osvědčení č. 208 506.

Způsob podle vynálezu je dále blíže popsán na několika příkladech provedení.

P ř í k l a d 1

Do skleněné ampule bylo k vysušeným (obsah vody 0,15 % hmot.) vodou extrahovatelným podílům z výroby vláken z polyamidu 6 přidáno 5 % hmot. $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}$, směs byla 2 hodiny evakuována při 20 °C/13 Pa a za tohoto tlaku ampule zatavena. Po 12 hodinách polymerace při 240 °C byl získán rovnovážný polymer 6-kaprolaktamu (obsah polymeru po extrakci vodou a vysušení do konstantní hmotnosti byl roven 89,8 %) o polymeračním stupni 48 (polymerační stupeň P vypočítán z viskozimetrického měření roztoku polymeru v m-krezolu při 25 °C při použití Hugginsovy konstanty $k' = 0,4$ podle vztahu $P = 119 \cdot [\eta]^{1,34}$, kde $[\eta]$ znamená limitní viskozitní číslo /vnitřní viskozitu/ v dl/g). Byl-li použit iniciátor v množství 0,2 % hmot., bylo při této teplotě a době získáno 81 % polyamidu 6 o polymeračním stupni 320.

P ř í k l a d 2

80 % hmot. směsi 6-kaprolaktamu (98 % mol) s $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}$ (2 % mol) bylo smíšeno s 20 % hmot. vysušených, na obsah vody 0,18 % hmot., vodou extrahovatelných podílů a polymerováno postupem, uvedeným v příkladu 1. Po 3 hodinách polymerace při 260 °C bylo získáno 69 % polyamidu 6 o polymeračním stupni 78; po 12 hodinách polymerace byl získán rovnovážný polymer (obsah polymeru 89 %) o polymeračním stupni 110.

P ř í k l a d 3

Směs 93 % mol 6-kaprolaktamu, 5 % mol cyklického dimeru 6-kaprolaktamu a 2 % mol $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}$ byla polymerována postupem, uvedeným v příkladu 1. Po 3 hodinách polymerace při 260 °C bylo získáno 72 % polyamidu 6 o polymeračním stupni 77, po 12 hodinách polymerace při 260 °C byl získán rovnovážný polymer (obsah polymeru 89,2 %) o polymeračním stupni 100.

P ř í k l a d 4

Směs 98 % mol cyklického dimeru 6-kaprolaktamu a 2 % mol $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}$ byla polymerována při 340 °C postupem uvedeným v příkladu 1. Po 30 minutách polymerace bylo získáno 76 % polyamidu 6 o polymeračním stupni 116. Byla-li za stejných podmínek namísto $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}$ použita kyselina 6-aminokapronová (iniciátor hydrolytické polymerace), bylo získáno pouze 40 % polyamidu 6 o polymeračním stupni 77.

P ř í k l a d 5

Ke směsi 48 % mol 6-kaprolaktamu, 50 % mol 12-dodekanlaktamu a 2 % mol $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}$ bylo přidáno 20 % hmot. vysušených vodou extrahovatelných podílů s obsahem vody 0,18 % hmot. Polymerace byla provedena při 260 °C způsobem podle příkladu 1. Rovnovážný kopolymer (obsah

kopolymeru po extrakci metanolem a vysušení do konstantní hmotnosti 91 %) o vnitřní viskozitě $[\eta] = 1,0 \text{ dl/g}$ byl získán po 18 hodinách polymerace.

Příklad 6

Ke směsi 35 % mol 6-kaprolaktamu, 48 % 12-dodekanlaktamu a 2 % mol $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-NH-(CH}_2\text{)}_{11}\text{-CO}$ bylo přidáno 15 % mol cyklického dimeru 6-kaprolaktamu a polymerace provedena při 270 °C způsobem podle příkladu 1. Rovnovážný kopolymer (92,3 %) o vnitřní viskozitě $[\eta] = 1,1 \text{ dl/g}$ byl získán po 18 hodinách kopolymerace.

Příklad 7

Směs 88 % mol 12-dodekanlaktamu, 0,5 % mol $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-NH-(CH}_2\text{)}_5\text{-CO}$ a 11,5 % mol cyklického dimeru 6-kaprolaktamu byla polymerována při 320 °C způsobem, popsaným v příkladu 1. Po 15 hodinách polymerace byl získán rovnovážný kopolymer (obsah kopolymeru 96 %) o vnitřní viskozitě $[\eta] = 2,0 \text{ dl/g}$.

Příklad 8

Ke směsi 24 % mol 6-kaprolaktamu, 33 % mol 8-oktanlaktamu, 33 % mol 12-dodekanlaktamu a 10 % mol $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-NH-(CH}_2\text{)}_7\text{-CO}$ bylo přidáno 10 % hmot. vysušených vodou extrahovatelných podílů s obsahem vody 0,18 % hmot. a polymerace při 220 °C provedena podle příkladu 1. Rovnovážný terpolymer byl získán po 5 hodinách (obsah kopolymeru 95 %).

Příklad 9

Směs 80 % mol 6-kaprolaktamu, 10 % mol cyklického dimeru 6-kaprolaktamu a 10 % mol $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-NH-(CH}_2\text{)}_3\text{-CO}$ byla polymerována při 240 °C způsobem, popsaným v příkladu 1. Po osmi hodinách polymerace bylo získáno 76 % kopolymeru o vnitřní viskozitě $[\eta] = 0,3 \text{ dl/g}$.

Příklad 10

80 % hmot. směsi 6-kaprolaktamu (90 % mol), 2-pyrrolidonu (5 % mol) a $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-NH-(CH}_2\text{)}_5\text{-CO}$ (5 % mol) bylo smíšeno s 20 % hmot. vysušených vodou extrahovatelných podílů z výroby polyamidu 6 (obsah vody 0,18 % hmot.) a polymerováno postupem, uvedeným v příkladu 1. Po osmi hodinách polymerace při 240 °C bylo získáno 87,5 % kopolymeru o vnitřní viskozitě $[\eta] = 0,5 \text{ dl/g}$.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob polymerace a kopolymerace vysušených nízkomolekulárních vodou extrahovatelných podílů z výroby polyamidu 6, které obsahují 6-kaprolaktam a jeho cyklické a lineární oligomery, a/nebo cyklických oligomerů 6-kaprolaktamů obecného vzorce $[\text{NH-(CH}_2\text{)}_5\text{-CO}]_n$, kde n je 2 až 9, vyznačující se tím, že se jako iniciátoru používá soli bezvodé kyseliny fosforečné s laktamy obecného vzorce $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-NH-(CH}_2\text{)}_x\text{-CO}$, kde x je 3 až 11, v koncentraci 0,1 až 10 % mol, při teplotách 200 až 340 °C.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že polymerace a kopolymerace vysušených nízkomolekulárních vodou extrahovatelných podílů z výroby polyamidu 6 a/nebo cyklických oligomerů 6-kaprolaktamů obecného vzorce $\text{[NH-(CH}_2\text{)}_5\text{-CO]}_n$, kde n je 2 až 9, se provádí v přítomnosti laktamů obecného vzorce $\text{NH-(CH}_2\text{)}_x\text{-CO}$, kde x je 3 až 11, nebo jejich směsi.