

2

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

52619

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 15.I.1965 (P 106 996)

Pierwszeństwo: 30.I.1964 Szwajcaria

Opublikowano: 5.I.1967

Kl. 39-~~10~~ ^{65,20/10}

MKP C 08 g ^{20/10}

UKD

BIBLIOTEKA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Współtwórcy wynalazku: dr Wolfgang Griehl, dr Siegfried Schaaf

Właściciel patentu: INVENTA A. G. für Forschung und Patentverwertung, Zurych (Szwajcaria)

Sposób polimeryzacji lub kopolimeryzacji laurynolaktamu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób polimeryzacji laurynolaktamu w celu otrzymywania polilaurynolaktamu nadającego się do dalszej polikondensacji lub kopolimeryzacji laurynolaktamu z innymi laktanami w celu uzyskania produktu nadającego się do wytwarzania przedmiotów jak rury, kształtki itd. o dużej wytrzymałości mechanicznej.

Znane są sposoby polimeryzacji kaprolaktamu, zwłaszcza w ośrodku wodnym przez ogrzewanie do temperatury 150—300° w obecności katalizatorów takich jak kwasy karboksylowe, chlorki kwasów, chlorowodorki amin. Według niemieckiego opisu patentowego nr 748 253 ogrzewa się np. 1 mol kaprolaktamu z 1/2 mola wody w ciągu 4-ch godzin w temperaturze 225—230°, a następnie przez dalsze 8 godzin w temperaturze 240—250°. Otrzymuje się w końcu produkt o wysokim stopniu polimeryzacji, nadający się do przedzenia. W opisie tym podano, że laktamy tym łatwiej się polimeryzują im większą ilość członów posiadają w pierścieniu, jednakże tylko do 14 członów. Twierdzenie to nie zostało w tym opisie poparte przykładami. Faktycznie laurynolaktam o pierścieniu 13-członowym w tych warunkach i w czasie możliwym do przyjęcia praktycznie nie ulega polimeryzacji. Nie jest to dziwne, skoro laurynolaktam w przeciwieństwie do kaprolaktamu ogrzewany w kwaśnym roztworze pod chłodnicą zwrotną ulega hydrolizie jedynie w nieznacznym stopniu. Zaś ogrzewany do temperatury 260° w obecności wody lub małych ilości kwasu,

2

nawet po 30 godzinach pozostaje nieprzereagowany w części wynoszącej powyżej 50%.

Według francuskiego opisu patentowego nr 1 261 286 przeprowadza się polimeryzację laurynolaktamu w temperaturze 315—320° w obecności katalitycznych ilości kwasów jedno- lub dwukarboksylowych. Przy tym dodatki te działają jako stabilizatory lepkości, wobec czego dalsza kondensacja w celu osiągnięcia szczególnie wielkocząsteczkowego produktu przez działanie azotem poniżej temperatury topnienia nie daje wyników. Tak otrzymany polilaurynolaktam nie nadaje się np. do wykonywania wysokowartościowych rur.

Okazało się, że polilaurynolaktam nadający się do dalszej kondensacji można otrzymać z laurynolaktamu według wynalazku przez polimeryzację w ciągu 0,5—10 godzin w temperaturze 300—330° pod ciśnieniem pary wodnej wyższym od 2 atm, a następnie w ciągu 0—10 godzin przy wykluczeniu dostępu tlenu w próżni, pod normalnym ciśnieniem lub pod ciśnieniem nieco podwyższonym. W celu przyspieszenia reakcji pożądane jest mieszanie. Sposób ten daje przereagowanie 99—100% substancji. Otrzymany polilaurynolaktam wykazuje względną lepkość 1,6—1,9 mierzoną w 0,5% roztworze m-krezolu przy 20°, lepkość stopu przy 270° 1000—6000 poise oraz pozwala na wytlóczenie z autoklawu i na pocięcie na płatki. Temperatura topnienia wynosi 178—182°. Można również ze względu na obecność wolnych grup aminowych i karboksylowych prze-

prorowadzić dalszą kondensację w strumieniu gazu obojętnego, otrzymując łatwo produkty o wysokiej lepkości. W celu przyspieszenia dalszej kondensacji można dodawać małe ilości np. 10^{-5} — 10^{-10} % kwasu fosforowego lub 10^{-4} — 1% kwasu siarkowego.

Sposób według wynalazku można prowadzić również w obecności stabilizatorów uodporniających na działanie temperatury i światła, środków matujących, wypełniaczy, pigmentów itd. W celu osiągnięcia określonej z góry lepkości produktu końcowego można dodawać znane środki ograniczające długość łańcucha w odpowiednich ilościach jak kwasy mono- i polikarboksylowe, mono- i poliaminy itd. Można posługując się sposobem według wynalazku w wymienionych wyżej warunkach polimeryzacji laurynolaktamu wytwarzać również kopoliamidy z laurynolaktamu z dodatkiem np. kaprylolaktamu, enantylolaktamu itd.

Następujące przykłady wyjaśniają sposób według wynalazku.

Przykład I. W 5-litrowym autoklawie z mieszadłem ogrzewano 3 kg laurynolaktamu pod ciśnieniem pary wodnej 45 atn w ciągu 2 godzin, przy temperaturze 320°. Po rozprężeniu otrzymany stop polimeru przerobiono na płatki. Zawierały one substancję dającą się wyekstrahować metanolem w ilości 0,4%. Względna lepkość oznaczona w roztworze 0,5 m-krezolu przy 20° wynosiła 1,9 oraz lepkość stopu przy 270° wynosiła 2800 poise. Dalszą kondensację tych płatków prowadzono przy temperaturze 170° w strumieniu azotu w ilości 5 litrów na godzinę na 1 cm³ objętości usypowej. Po 30 godzinach osiągnięto względną lepkość 2,2 oraz lepkość stopu przy 270° 10000 poise. Tak dodatkowo kondensowany polilaurynolaktam nadawał się do wytwarzania wysokowartościowych rur.

Przykład II. W 50-litrowym autoklawie ogrzewano 30 kg laurynolaktamu i 0,75 g kwasu o-fosforowego pod ciśnieniem pary wodnej 20 atn w ciągu 6 godzin. Po rozprężeniu w ciągu 4 godzin przy temperaturze 300° przeprowadzano przez stop azot pod zwykłym ciśnieniem. Otrzymany polilaurynolaktam miał temperaturę topnienia 180°, względną lepkość 1,85 i lepkość stopu w 270° 1800 poise. Dalszą kondensację prowadzono przy temperaturze 168° w strumieniu gazu obojętnego w ilości 7 litrów na godzinę na 1 cm³ objętości usypowej w ciągu 16 godzin. Otrzymano polilaurynolaktam nada-

jący się dobrze do przeróbki za pomocą prasy ślimakowej, o lepkości stopu w 270° 18000 poise. Folie wykonane z tego produktu o grubości 50μ, wykazały doskonałe właściwości użytkowe, takie jak wytrzymałość mechaniczną, małą skłonność do pochłaniania wody i minimalną przepuszczalność wody.

Przykład III. W 5-litrowym autoklawie ogrzewano do temperatury 300° 3 kg laurynolaktamu i 0,09 g stężonego kwasu siarkowego pod ciśnieniem pary wodnej 28 atn w ciągu 5 godzin. Po rozprężeniu otrzymany produkt ogrzewano do temperatury 250° przez dalsze 3 godziny pod ciśnieniem zmniejszonym do 100 mm Hg. Tak otrzymany polilaurynolaktam wykazał lepkość względną 2,0 oraz lepkość stopu 28000 poise przy 270°. Nadawał się on do przeróbki na rury, które odznaczały się wysoką wytrzymałością na ciśnienie wewnętrzne.

Przykład IV. W 1-litrowym autoklawie ogrzewano do temperatury 310° 250 g laurynolaktamu, 50 g kaprylolaktamu, 100 g wody i 10 g kwasu metafosforowego w ciągu 1 godziny pod ciśnieniem ustalonym na 35 atn. Po obniżeniu temperatury do 270° i rozprężeniu przeprowadzano przez stop azot pod zwykłym ciśnieniem w ciągu 8 godzin. Otrzymany kopolimer wykazał lepkość 1,7 i lepkość stopu 900 poise przy 270°. Dalszą kondensację przeprowadzano w temperaturze 170° w strumieniu azotu w ilości 15 listrów na godzinę na 1 cm³ objętości usypowej. Otrzymano kopolimer o lepkości względnej 2,3 i lepkości stopu 16000 poise, nadający się do przerobu na folie, rury i kształtki profilowe, na prasie ślimakowej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób polimeryzacji lub kopolimeryzacji laurynolaktamu, **znamienny tym**, że polimeryzację laurynolaktamu lub kopolimeryzację laurynolaktamu z innymi laktamami prowadzi się w ciągu 0,5—10 godzin w temperaturze 300—330° pod ciśnieniem pary wodnej wyższym niż 2 atn, a następnie w ciągu 0—10 godzin bez dostępu tlenu, w próżni pod ciśnieniem zwykłym i pod ciśnieniem nieco podwyższonym.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do laurynolaktamu dodaje się 10^{-5} — 10^{-10} % kwasu fosforowego lub 10^{-4} —1% kwasu siarkowego.