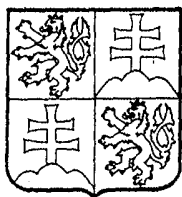


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

271 573

(21) PV 9424-87.G
(22) Přihlášeno 18 12 87

(40) Zveřejněno 12 02 90
(45) Vydáno 09 09 91

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁵
C 08 G 69/20

(75) Autor vynálezu RODA JAN ing. CSc.,
KRÁLÍČEK JAROSLAV prof. ing. DrSc.,
HLAVÁČOVÁ MONIKA ing., PRAHA

(54) Způsob přípravy poly(ϵ -kaprolaktamu)
aniontovou polymerací

(57) Způsob přípravy tvářitelného poly(ϵ -kaprolaktamu) o polymeračním stupni 100 až 300 aniontovou polymerací ϵ -kaprolaktamu iniciovanou bis/2-methoxoethoxy/di/ ϵ -kaprolaktamo/hlinitanem sodným a/nebo tetra/ ϵ -kaprolaktamo/hlinitanem sodným spočívá v tom, že se polymerace provádí při teplotách nad teplotou tání polymerního poly(ϵ -kaprolaktamu) v přítomnosti N-alkylamidů organických karboxylových kyselin, přičemž koncentrace tohoto amidu se pohybuje v rozmezí 0,02 až 2,0 mol % a polymerace probíhá po dobu 2 až 20 minut a následující dopolymerace při teplotách pod teplotou tání poly(ϵ -kaprolaktamu), nejlépe při 160 až 200 °C po dobu 0,5 až 10 hodin.

Aniontová polymerace ϵ -kaprolaktamu je v současné době využívána v průmyslovém měřítku především k výrobě polyamidových odlitků neomezené velikosti a tvaru přímou polymerací ve formách při teplotách pod teplotou tání polymeru. Značné úsilí je však věnováno možnostem využití tohoto procesu při teplotách nad teplotou tání polymeru v kontinuálním uspořádání; pro které jej jeho extrémní polymerační rychlost přímo předurčuje. Zvlášť atraktivní možnost přináší aniontová polymerace ϵ -kaprolaktamu pro výrobu polymeru obsahujícího jen minimální množství vodou extrahovatelných podílů (VEP), nižší než $\approx 4\%$, které není nutné z produktu odstraňovat buď náročnou extrakcí, nebo vakuovou demonomerací, jak je dosud obvyklé při klasické hydrolytické polymeraci. Aniontová polymerace totiž umožňuje snížit obsah vodou extrahovatelných podílů v polymerizátu připraveném při teplotách nad teplotou tání polyamidu-6 následnou dopolymerací při teplotách nižších, než je bod tání polymeru. Za těchto podmínek je rovnováha monomer-polymer posunuta výrazněji ve prospěch polymeru v porovnání s hodnotami dosahovanými za teplot nad teplotou tání polyamidu-6.

Lze tedy postupovat tak, že se aniontovou polymerací při teplotách nad teplotou tání polymeru (například při 230 až 260 °C) připraví polymer, který obsahuje 10 nebo i více procent vodou extrahovatelných podílů a následující dopolymerací při teplotách nižších než teplota tání polymeru (například při 160 až 190 °C) se změní složení polymerizátu tak, že obsah vodou extrahovatelných podílů klesne na hodnoty nižší než 4 %. Základní podmínkou, kterou je nutné splnit, je zachování takové aktivity iniciačního systému, která umožní ještě dostatečnou rychlost dopolymerace a která zároveň nebude na závadu při dalším, relativně krátkodobém tepelném zpracování polymerního granulátu opět při teplotách nad teplotou tání polymeru. Specifický charakter běžných iniciačních systémů o složení iniciátor-aktivátor, které v průběhu polymerace podléhají chemickým změnám, totiž vede ve své podstatě postupně k poklesu při dlouhodobém zahřívání až k zániku polymerační aktivity systému.

Vysokých rychlostí aniontové polymerace ϵ -kaprolaktamu se dosahuje při teplotách nad teplotou tání polymeru při použití alkalických solí ϵ -kaprolaktamu jako iniciátorů v kombinaci s N-acyllaktamy nebo ještě lépe s isokyanáty (nebo jejich prekursory), které umožňují v přijatelném rozsahu zachovat vyhovující zbytkovou polymerační aktivitu systému nutnou pro následující dopolymeraci. Případná regulace molární hmotnosti je možná u aktivované polymerace nejlépe pomocí monosubstituovaných amidů organických karboxylových kyselin. Polymerační stupeň polymeru je určen pouze koncentrací amidu a jeho funkčností. Dále je známo, že pro přípravu polymerů ϵ -kaprolaktamu ve vyhovujícím výtěžku a se zachovanou dopolymerační aktivitou nelze bez komplikací použít pouze alkalických iniciátorů bez aktivátorové složky, tj. tzv. neaktivovanou polymeraci, protože dochází po dosažení rovnováhy mezi polymerem a nízkomolekulárními podíly k rychlému poklesu molární hmotnosti. Při neaktivované polymeraci iniciované komplexními sloučeninami na bázi hliníku a sodíku, mezi které patří například bis/-2-methoxoethoxy/di/ ϵ -kaprolaktamo/hlinitan sodný, který se stal v posledních letech hojně využívaným iniciátorem, spočívá hlavní potíž ve tvorbě vícerozměrného polymeru znesnadňující přinejmenším transport polymerující reakční směsi reaktorem.

Tyto nedostatky způsobu neaktivované polymerace ϵ -kaprolaktamu odstraňuje způsob podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se aniontová polymerace tvářitelného poly/ ϵ -kaprolaktamu) o polymeračním stupni v intervalu 100 až 300 iniciovaná bis/2-methoxoethoxy/di/ ϵ -kaprolaktamo/hlinitanem sodným (DL) nebo tetra/ ϵ -kaprolaktamo/hlinitanem sodným (TL) provádí při teplotách nad teplotou tání poly/ ϵ -kaprolaktamu/ v přítomnosti N-alkylamidů organických karboxylových kyselin s počtem atomu uhlíku 2 až 18 a s počtem atomů uhlíku 1 až 18 v alkylovém řetězci, jejichž koncentrace leží v rozmezí 0,02 až 2,0 % mol. vztaženo na počet molů ve výchozí reakční směsi, po dobu 2 až 20 min. Po ní následuje dopolymerace při teplotách pod teplotou tání poly/ ϵ -kaprolaktamu/, nejlépe při 160 až 200 °C pod dobu 0,5 až 10 hodin. Jako N-alkylamidů orga-

nických karboxylových kyselin lze použít například N-methylacetamid, N-ethylacetamid, N-butylacetamid, N-stearylacetamid, N-cyklohexylbutyramid, N-ethylstearamid, N-stearylstearamid a podobně, které jsou účinnými regulátory molární hmotnosti a potlačují v závislosti na jejich koncentraci vznik polymerů o nežádoucí vícerozměrné struktuře při zachování polymerační aktivity dostačující pro následující dopolymeraci.

Při koncentracích uvedených iniciátorů 0,1 až 2,0 mol-% jsou vhodné k dosažení uvedeného efektu koncentrace N-alkylamidů organických karboxylových kyselin v rozsahu 0,02 až 2,0 mol-%. Při polymeraci nad teplotou tání polymeru vznikají v přítomnosti tohoto dvojsložkového iniciačního systému neobsahujícího aktivátor, polymery rozpustné v obvyklých rozpouštědlech polyamidu-6, například v trikresolu nebo m-kresolu, a to rychlostí srovnatelnou s rychlostí polymerace v nepřítomnosti amidového regulátoru, přičemž - a to je podstatné - dopolymerace probíhá v přítomnosti regulátoru s vysokou rychlostí a dosahuje se dokonce ještě o něco vyšších stupňů přeměny, než za srovnatelných podmínek při dopolymeraci polymerizátů ϵ -kaprolaktamu připravených v přítomnosti iniciačních systémů iniciátor - aktivátor. Rozdíly v obsahu vodou extrahovatelných podílů dosahují sice 0,1 až 1,0 hmot. %, ale tento rozdíl není při celkovém rozsahu produkce poly (ϵ -kaprolaktamu) nezanedbatelný.

Předností využití popsaného dvojsložkového systému obsahujícího místo aktivátorové složky N-alkylamid organické karboxylové kyseliny je dále i skutečnost, že převážná většina dosud používaných aktivátorů se snadno hydrolyzuje vodou již při normální teplotě, což komplikuje jejich skladování a uchovávání; zatímco N-substituované amidy tuto nepříznivou vlastnost nemají.

Polymerace a dopolymerace ϵ -kaprolaktamu iniciovaná bis/2-methoxoethoxy/di/ ϵ -kaprolaktamo/hlinitanem sodným a/nebo /tetra/ ϵ -kaprolaktamo/hlinitanem sodným v přítomnosti N-alkylamidů organických karboxylových kyselin jako regulátorů je demonstrována v následujících příkladech.

Příklad 1

K 30 g pod argonem předestilovaného předem rekrystalovaného ϵ -kaprolaktamu bylo přidáno při 90 °C nejprve 0,18 g N-etylacetamidu a potom odparek získaný zahuštěním 8,57 g 10,0 % hmot. roztoku bis/2-methoxoethoxy/di/ ϵ -kaprolaktamo/hlinitanu sodného v toluenu. Tak byla získána polymerační směs obsahující 0,75 % mol. bis/2-methoxoethoxy/di/ ϵ -kaprolaktamo/hlinitanu sodného a 0,76 % mol. regulátoru mol. hmotnosti - N-ethylacetamidu. Tato směs byla naplněna pod inertní atmosférou argonu do tenkostěnných ampulek o vnitřním průměru 5 mm, které byly uzavřeny zatavením.

Po 10 minutové polymeraci při 230 °C v solné lázni (které předcházela 5 min teplota polymerační směsi - násady při 100 °C) byla zjištěna konverze extrakcí vodou 89,2 % a polymerační stupeň viskozimetrickou metodou $\bar{P}_v = 130$. Po následné dopolymeraci, tj. temperaci takto získané polymerační směsi po dobu 4 h při 180 °C vzrostla konverze na 97,3 % při v podstatě shodném $\bar{P}_v = 136$.

Polymerace bez přítomnosti amidu iniciovaná pouze 0,76 mol % bis/2-methoxoethoxy/di/ ϵ -kaprolaktamo/hlinitanu sodného vykazala po 10 minutách při 230 °C obsah polymeru (extrakce vodou) 88,1 %, který dopolymerací (4 hodiny, 180 °C) stoupl na 96,0 %. Polymer i dopolymerovaný produkt byly zcela nerozpustné v trikresolu (60 % meta-derivátu).

Při polymeraci iniciované 0,22 % mol. bis/2-methoxoethoxy/di/ ϵ -kaprolaktamo/hlinitanu sodného a 0,80 % mol fenylizokyanátu je po 3 min (230 °C) dosaženo v podstatě rovnovážné konverze (88,3 %, $\bar{P}_v = 170$), která po 4 hodinové dopolymeraci dosáhla 96,4 % a $\bar{P}_v = 220$.

Příklad 2

Obdobně jako v příkladu 1 byly naplněny skleněné ampulky polymerační násadou, která obsahovala 0,50 % mol iniciátoru - bis/2-methoxoethoxy/di/ε-kaprolaktamo/hlinitanu sodného a 0,49 % mol N-cyklohexylacetamidu.

Po 8 min polymeraci při 230 °C byla konverze 75,0 % a $\bar{P}_v = 226$, po dopolymeraci (4 h, 180 °C) byl obsah vodou extrahovatelných podílů pouze 2,3 % hmot., $\bar{P}_v = 196$.

Srovnání s neaktivovanou polymerací iniciovanou 0,50 mol % bis/2-methoxoethoxy/di/ε-kaprolaktamo/hlinitanu sodného - 8 min., 230 °C - 71,9 %, 4 h, 180 °C - 95,6 %. Porovnání s aktivovanou polymerací, viz příklad 1.

Příklad 3

Následující tabulka shrnuje výsledky aniontových polymerací 230 °C a dopolymerací (180 °C) ε-kaprolaktamu při koncentraci iniciačního systému 0,75 % mol bis/2-methoxoethoxy/di/ε-kaprolaktamo/hlinitanu sodného a 0,49 % mol. N-ethylacetamidu.

t_p (min.)	y_{wp} (%)	$\bar{P}_{vp}$	t_d (h)	y_{wd} (%)	$\bar{P}_{vd}$
6	71,7	201	4	97,2	183
8	86,1	205	4	97,4	169
10	89,4	196	4	97,1	199
15	90,8	183	4	97,5	198
20	90,7	176	4	97,6	173

t_p - doba polymerace při 230 °C, t_d - doba dopolymerace při 180 °C,
 y_w - konverze zjištěná 3x opakovanou extrakcí vroucí vodou po 20 minutách,
 $\bar{P}_v$ s střední viskozimetrický polymerační stupeň.

Příklad 4

Obdobně jako v příkladu 1 byla připravena polymerační ná sada pouze bis/2-methoxoethoxy/di/ε-kaprolaktamo/hlinitan sodný byl zaměněn tetra(ε-kaprolaktamo)hlinitanem sodným (TL) a získána polymerační ná sada o složení 0,52 % mol. /tetra/ε-kaprolaktoma/hlinitanu sodného a 0,28 % mol. N-butylacetamidu. Po 4 min polymeraci při 225 °C polymerizát obsahoval 86,9 % ve vodě nerozpustného polymeru o $\bar{P}_v = 257$, po 3 h dopolymeraci při 185 °C stoupla konverze na 97,7 % a $\bar{P}_v = 227$. Srovnávací neaktivovanou polymerací s 0,52 % mol. bis/2-methoxoethoxy/tetra/ε-kaprolaktamo/hlinitanu sodného byly získány v trikre-solu zcela nerozpustné polymery - konverze byly po 4 min (230 °C) 84,9 % a po dopolymeraci (4 h, 180 °C) 96,2 %.

Příklad 5

Obdobně jako v příkladu 1 byla provedena aniontová polymerace při 230 °C iniciovaná 0,50 mol % iniciátoru - bis/2-methoxoethoxy/di/ε-kaprolaktamo/hlinitanu sodného a 0,51 % mol N-cyklohexylbutyramidu. Po 8 minutách byly konverze 73,0 % a $\bar{P}_v = 210$, po dopolymeraci (4 h, 180 °C) byl obsah vodou extrahovatelných podílů pouze 2,2 % hmot. a $\bar{P}_v = 190$.

Příklad 6

Obdobně jako v příkladu 1 byla provedena aniontová polymerace ε-kaprolaktamu při 235 °C iniciovaná 0,75 % mol dilaktamátu, tj. bis/2-methoxoethoxy/di/ε-kaprolaktamo/hlinitanu sodného v přítomnosti 0,45 % mol N-ethylstearamidu a N-oktadecylstearamidu v ekvimolárním poměru. Po 10 minutách polymerace byla konverze zjištěná extrakcí vodou 89,1 %

a $\bar{P}_v = 190$, po 5 hodinové dopolymeraci při 178°C se konverze zvýšila na 97,0 %. Polymerační stupeň dosáhl hodnoty 183.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy tvářitelného poly/ ϵ -kaprolaktamu/ o polymeračním stupni v intervalu 100 až 300 aniontovou polymerací ϵ -kaprolaktamu iniciovanou bis/2-methoxoethoxy/di/ ϵ -kaprolaktamo/hlinitanem sodným a/nebo tetra / ϵ -kaprolaktamo/hlinitanem sodným, vyznačující se tím, že se polymerace provádí při teplotách nad teplotou tání poly/ ϵ -kaprolaktamu/ v přítomnosti N-alkylamidů organických karboxylových kyselin s počtem atomů uhlíku 2 až 18 a s počtem atomů uhlíku 1 až 18 v alkylovém řetězci, jejichž koncentrace leží v rozmezí 0,02 až 2,0 % mol., vztaženo na počet molů v celé výchozí reakční směsi po dobu 2 až 20 minut a následuje dopolymerace při teplotách pod teplotou tání poly/ ϵ -kaprolaktamu/, nejlépe při 160 až 200°C po dobu 0,5 až 10 hodin.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že N-alkylamidem organické karboxylové kyseliny je N-methylacetamid, N-ethylacetamid, N-butylacetamid, N-cyklohexylacetamid, N-ethylstearamid, N-oktadecylstearamid, N-stearylacetamid nebo N-cyklohexylbutyramid.