



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

218359
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 08 G 69/18

(22) Přihlášeno 24 02 81
(21) (PV 1294-81)

(40) Zveřejněno 25 06 82

(45) Vydáno 15 02 85

(75)

Autor vynálezu

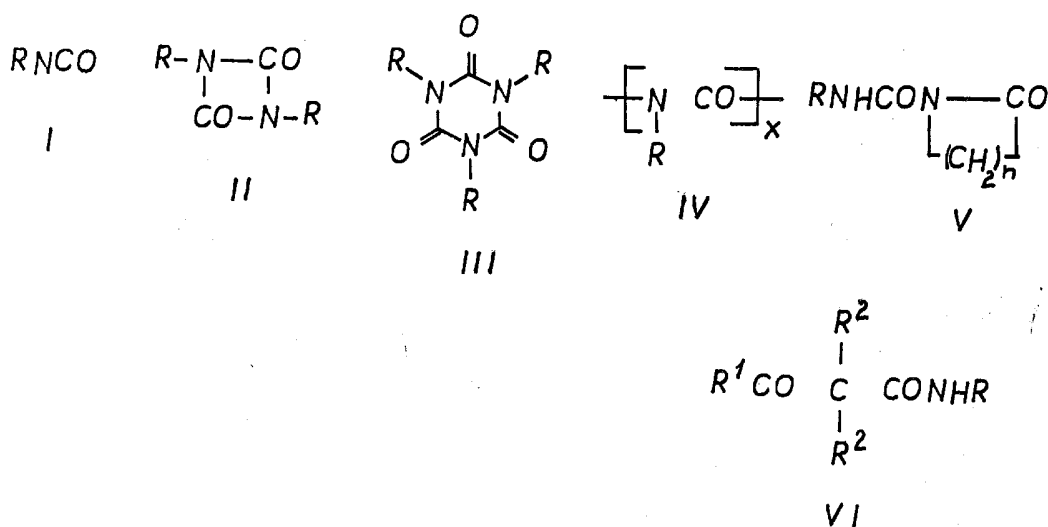
BUKAČ ZBYNĚK ing. CSc., ŠEBENDA JAN ing. DrSc.,
STEHLÍČEK JAROSLAV ing. CSc., PUFFR RUDOLF ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob výroby aniontového polykaprolaktamu

1

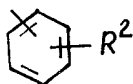
2

Vynález se týká způsobu výroby aniontového polykaprolaktamu s nízkým obsahem monomeru, zvýšenou stabilitou viskozity taveniny, která při vstřikování nepění. Způsob je zvláště vhodný pro kontinuální výrobu granulátu a uskuteční se třístupňovým procesem, tj. předpolymerací, krystalizací předpolymeru a jeho dopolymerací. Předpolymerace se provádí s výhodou při 220 stupních Celsia během 2 až 4 minut, krystalizace při 150 až 160 °C a dopolymerace 4 hodiny při 190 °C.



kde

R = aromatický zbytek obecného vzorce



R¹ = R nebo alkyl s 1—4 atomy uhlíku

R² = alkyl s 1—4 atomu uhlíku nebo atom vodíku

n = celé číslo 3—11

x = celé číslo vyšší než 3

provede tak, že první fáze (předpolymerace) probíhá při teplotách 200—245 °C, s výhodou 220 °C po dobu nejvýše 10 minut, s výhodou 2—4 minut v přítomnosti 0,05—0,3 %/mol iniciátoru a při poměru 4,2 až 8 aktivních skupin aktivátoru k iniciátoru, přičemž aktivátory obecných vzorců I, IV, V, VI obsahují vždy jednu, vzorce II dvě a vzorce III tři aktivní skupiny.

Způsob podle tohoto vynálezu se vyznačuje řadou výhod oproti způsobu dle čs. A. O. 177 763 jako např. ve snížení pěnovosti při tepelném namáhání jak tomu bývá při přetavování při zpracování. Jinou významnou výhodou tohoto způsobu je zvýšení stability polymeračního stupně oproti způsobu dle čs. A. O. 177 763 a tím i stability viskosity taveniny. Proto je polykaprolaktam

vyrobený způsobem dle tohoto vynálezu zvláště vhodný pro zpracování vstřikováním a vytlačováním. Kromě toho je způsob dle tohoto vynálezu ekonomicky výhodný, neboť umožňuje výrobu i na velkokapacitních zařízeních s vysokým hodinovým výkonem.

Příklady

Příklady 1 — 5

V 11,3 g roztaveného 6-kaprolaktamu byl při teplotě 80—100 °C postupně rozpuštěn aktivátor (N-fenylkarbamoylkaprolaktam, resp. 1,3,5-trifenyltriazin-2,4,6-trion) a iniciátor Synhydrid, tj. benzenový roztok di-(2-methoxyethoxy)dihydrohlinitanu sodného) a vzniklá polymerační směs byla naplněna do skleněných ampulek o vnitřním průměru 5 mm a po zatavení byly ampulky umístěny na zvolenou dobu do termostatů v nichž byla polymerační směs zpolymerována, vzniklý polymerizát byl vykrystalován při 150 °C a pak dopolymerován. Po skončených operacích byl stanoven vodou extrahovatelný podíl (VEP) a polymerační stupeň produktů. Koncentrace katalytických složek (v mol % aktivních skupin) a reakční teploty a časy jsou uvedeny v tabulce; FK značí N-fenylkarbamoylkaprolaktam, F 1,3,5-trifenyltriazin-2,4,6-trion, S značí Synhydrid.

Tabulka

Příklad číslo	Aktivátor ^{a)} druh mol %	Iniciátor druh mol %	T. °C	Polymerace t. min.	T. °C	Dopolymerace t. hod.	VEP %
1	F	0,7	210	10	190	4	3,1
2	F	0,7	230	3	190	8	2,9
3	FK	1,0	210	5	180	24	2,1
4	F	1,6	210	3	190	4	3,3
5	F	1,5	210	3	190	1	3,1

^{a)} mol % aktivních skupin.

Příklad 6

Postupem uvedeným pro příklady 1—5 byla připravena reakční směs z 11,3 g obsahující 27,8 mg 1,3,5-trifenyltriazin-2,4,6-trionu, tj. 0,7 % mol aktivních skupin, 0,1 mol proc. Synhydridu a 0,2 mol % acetanilidu. Tato směs pak byla podrobena stejným operacím jako je uvedeno pro příklad 1. Získaný produkt obsahoval 2,8 % VEP a měl polymerační stupeň 173. Produkt uvedený v příkladu 1 (připravený za stejných podmínek ale bez acetanilidu) měl polymerační stupeň 249. Po přetavení 250 °C/5 min vykazoval produkt z příkladu 1 polymerační stupeň 252 a produkt z příkladu 6 měl po přetavení polymerační stupeň 176.

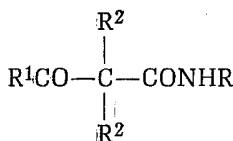
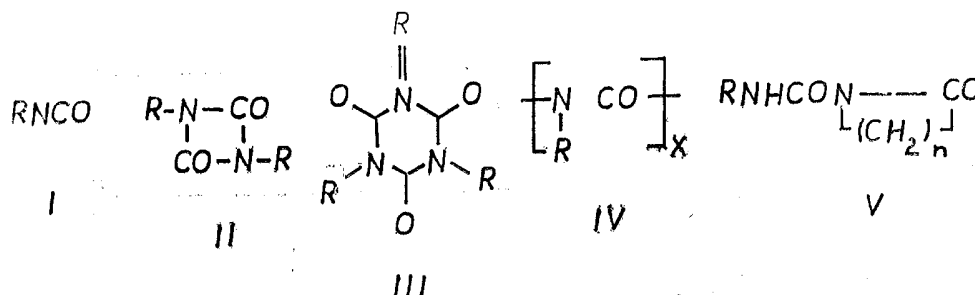
Příklad 7

V laboratorním zařízení znázorněném na schématu 1 byla provedena kontinuální polymerace, vytvarování struny krystalického polymerizátu a dopolymerace. V zásobníku 1 byl připraven roztok 3,808 g (tj. 32 mol aktivních skupin) 1,3,5-trifenyltriazin-2,4,6-

-trionu v 226 g roztaveného bezvodého 6-kaprolaktamu a vzniklý roztok byl temperován na 120 °C. V zásobníku 2 bylo ke 226 gramů bezvodého 6-kaprolaktamu při teplotě 80 °C přidáno 7 mmol Synhydridu ve formě 70% benzenového roztoku. Čerpadly 3 a 4 poháněnými společným náhonem byly čerpány roztoky ze zásobníků 1 a 2 do směšovače 5 a vzniklá směs byla vedena zubovým čerpadlem 6 (0,6 ml/obrátku) vyhřátým na 220 °C do reaktoru 7 udržovaného na 220 °C; celková doba zdržení v zubovém čerpadle a reaktoru se pohybovala v rozmezí 3—4 minut. Viskózní polymerizát vytékající tryskou o průměru 2 mm byl ochlazen na nerezovém nekonečném pásu 8 na průměrnou teplotu 150 °C, vzniklá struna krystalického polymerizátu byla stříhána na úseky dlouhé 5—8 cm a tyto byly ihned vedeny do dopolymerizátoru 9, kde byly v inertní atmosféře (suchý argon) udržovány 4 hodiny na 190 °C. Produkt obsahoval 2,9 % vodou extrahovatelných podílů a měl polymerační stupeň 270 (po přetavení při 250 °C/5 minut stoupl polymerační stupeň na 273).

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

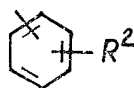
1. Způsob výroby aniontového polykaprolaktamu třífázovým postupem za použití známých bazických iniciátorů a známých aktivátorů obecného složení I—VI



VI

kde

R = aromatický zbytek

R¹ = R nebo alkyl s 1—4 atomy uhlíkuR² = alkyl s 1—4 atomy uhlíku nebo atom vodíku

n = celé číslo 3—11

x = celé číslo vyšší než 3

vyznačený tím, že první fáze, předpolymerace, se provádí při 200—245 °C, s výhodou při 220 °C po dobu nejvýše 10 minut, s výhodou 2—4 min v přítomnosti 0,05—0,3 % mol iniciátoru a při poměru 4,2—8 aktivních skupin aktivátoru k iniciátoru, druhá fáze, krystalizace a granulace, se provádí při 130—180 °C, s výhodou 150—160 °C a třetí fáze, dopolymerace, při 160—200 °C po dobu 0,5—24 h s výhodou 4 h při 190 °C.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že polymerační směs obsahuje známá aditiva k ovlivnění vlastností, tj. regulátory molekulové hmotnosti, retardéry hoření, antioxidanty, plniva.

3. Způsob podle bodů 1 a 2 vyznačený tím, že se jednotlivé výrobní fáze provádějí kontinuálně.

218359

