

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 102448

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 13.05.77 (P. 198116)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 28.03.78

Opis patentowy opublikowano: 29.11.1980

Int. Cl². C08G 69/14

Twórcy wynalazku: Leszek Geltz, Aleksander Bondarowski, Romuald Koralewski,
Gabriel Herman

Uprawniony z patentu : Politechnika Poznańska,
Poznań (Polska)

Sposób sporządzania mieszaniny reaktywnej przy polimeryzacji laktamów

Przedmiotem wynalazku jest sposób sporządzania przeznaczonej do odlewania w formach, polimeryzującej mieszaniny laktamów.

Proces sporządzania mieszaniny reaktywnej laktamów, takich jak 6-kaprolaktam, 8-kaprylolaktam, czy 12-laurylolaktam polega najczęściej na wymieszaniu połowy ilości stopionego monomeru z podwójną ilością inicjatora, natomiast drugiej jego części z podwójną ilością aktywatora i po zmieszaniu obu mieszanin w mieszalniku, zalaniu nimi form. W celu otrzymania inicjatora procesu polimeryzacji-soli laktamu, stosowano metale alkaliczne i ich związki takie, jak wodorotlenki, węglany i pochodne organiczne. Sposób ten pozwalał na przetrzymywanie takich mieszanin w temperaturze 80–160°C bez niebezpieczeństwa ich spolimeryzowania w urządzeniach takich, jak zbiorniki, rurociągi, itp.

W ostatnim czasie zastosowano bardziej energicznie działające inicjatory w postaci związków takich, jak wodorki metaloorganiczne, np. wodorek bis-2-metoksy-etoksy glinowo sodowy, lub inne takie, jak tetralaktamat i izopropylolaktamat, które w wyniku reakcji z laktamem tworzą mieszaninę reaktywną polimeryzującą z dużą szybkością. Z tymi intensywnie działającymi inicjatorami reakcja polimeryzacji zachodzi już przed wprowadzeniem aktywatora, z tym że przebieg jej bez aktywatora jest niekorzystny.

Przy polimeryzacji anionowej laktamów do polilaktamów, przy której stosuje się energicznie działające inicjatory i aktywatory polimeryzacji, natrafiono na duże trudności przy uzyskiwaniu jednorodnych mieszanin reagentów ogrzanych do temperatury, w której przebiega polimeryzacja. Powszechnie przyjmuje się, że dla uzyskania lanych polimerów o dużym ciężarze cząsteczkowym i jednorodnych właściwościach przed rozpoczęciem reakcji polimeryzacji wymagana jest jednorodność reagującej mieszaniny. Jednakże w przypadku szybkiej polimeryzacji anionowej laktamów do polilaktamów, przebiegającej zazwyczaj w podwyższonej temperaturze, proces polimeryzacji zostaje zainicjowany niemal natychmiast po zetknięciu się ze sobą podstawowych składników to jest laktamu, inicjatora i aktywatora polimeryzacji. Na przykład w wielu wypadkach polimeryzacja i zestalenie przebiegają w czasie krótszym niż 5 minut od wzajemnego zmieszania składników. W niektórych wypadkach dzięki obecności energicznie działającego aktywatora, polimeryzacja przebiega w ciągu kilku do

kilkudziesięciu sekund. Z tego powodu przyjęto za pewnik, że składniki mieszaniny reakcyjnej muszą bezwzględnie być dokładnie ze sobą zmieszane przed wprowadzeniem mieszaniny do formy. Aby ułatwić takie zmieszanie, sporządza się najpierw odrębnie dwie mieszaniny, a mianowicie mieszaninę połowy porcji stopionego laktamu i całej dawki inicjatora oraz mieszaninę drugiej połowy porcji stopionego laktamu i całej dawki aktywatora. Te dwie jednorodne mieszaniny miesza się szybko ze sobą bezpośrednio przed wprowadzeniem do formy.

Użycie mieszalników przed formą nastręcza jednak trudności z uwagi na prędkość polimeryzowania mieszaniny.

Z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki Północnej nr 3494999 znany jest sposób odlewania mieszanin monomerów laktamów, w którym zmieszanie składników mieszaniny uzyskuje się w następujący sposób: sporządza się mieszaninę stopionego monomerycznego laktamu i inicjatora oraz drugą mieszaninę stopionego monomerycznego laktamu i aktywatora. Obydwie mieszaniny wtłacza się do oddzielnych rurociągów, których wyloty ustawione są prostopadle do siebie. Strumień mieszaniny laktamu i inicjatora wprowadza się poprzecznie do strumienia mieszaniny laktamu i aktywatora, który ma prędkość 2,5 do 3 razy mniejszą od strumienia pierwszego. Powstała w ten sposób jednorodną mieszaninę polimeryzującą wprowadza się do wnętrza formy. Rozwiązanie takie wymaga stosowania dwóch oddzielnych mieszalników do sporządzania dwu wstępnych mieszanin, a ponadto dość dokładnego uregulowania prędkości mieszejących się strumieni.

Obecnie okazało się, że prawidłowo polimeryzujące mieszaniny laktamu, inicjatora i aktywatora uzyskuje się, jeżeli według wynalazku aktywator wprowadzi się bezpośrednio do strumienia mieszaniny całej porcji laktamu i inicjatora zalewającej formę odlewniczą. Nieoczekiwanie okazało się przy tym, że mimo niez mieszania aktywatora z częścią laktamu i dodawaniu go wprost do mieszaniny inicjatora i całej porcji laktamu zalewającej formę, uzyskuje się stopień zmieszania wystarczający dla całkowicie prawidłowej polimeryzacji. Dodanie aktywatora do strumienia mieszaniny laktamu i inicjatora następuje bezpośrednio przed formą, albo też już w samej formie.

Uzyskany według wynalazku efekt prawidłowej polimeryzacji jest z tego względu nieoczekiwany, że jak powszechnie wiadomo trudno jest szybko uzyskać pełne zmieszanie dwóch składników, z których jeden występuje w ilości znacznie mniejszej od drugiego.

Można więc przyjąć, że w sposobie według wynalazku, mimo niezupełnie dokładnego zmieszania aktywatora z pozostałymi reagentami, uzyskuje się całkowicie prawidłowy przebieg polimeryzacji.

Przykład I. W metalowym zbiorniku stopiono 15 kg 6-kaprolaktamu krystalicznego produkcji Zakładów Azotowych w Tarnowie i po podgrzaniu do temperatury $90 \pm 5^\circ\text{C}$ wprowadzono 0,3% mol. tetralaktamatu. Po dokładnym wymieszanu temperaturę stopu podniesiono do 165°C i przelano go strumieniem z rury teflonowej o średnicy wewnętrznej 20 mm do formy cylindrycznej o temperaturze $170 \pm 15^\circ\text{C}$. W trakcie zalewania na strumień soli sodowej kaprolaktamu, bezpośrednio przed formą, podawano w sposób ciągły za pomocą wkraplacza laboratoryjnego 0,175% mol. 2,4-toluilenodwuwizocyjanianu jako aktywatora. Po upływie 12 minut zakończył się proces polimeryzacji, a po dalszych 20 minutach odformowano kształtkę z poliamidu 6, którą dalej chłodzono z szybkością $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$. Otrzymany w ten sposób poliamid 6 charakteryzował się jednorodnym przereagowaniem w całej objętości, a jego własności fizykochemiczne były identyczne jak próbki porównawczej poliamidu otrzymanego z reaktywnej mieszaniny przygotowanej w znany sposób w dwóch zbiornikach. W jednym zbiorniku przygotowano 7,5 kg soli sodowej kaprolaktamu z dodatkiem 0,6% mol. tetralaktamatu, w drugim 7,5 kg kaprolaktamu z dodatkiem 0,350% mol. 2,4-toluilenodwuwizocyjanianu jako aktywatora. Zawartość obydwu zbiorników zmieszano.

Przykład II. W metalowym zbiorniku stopiono 3 kg 8-kaprylolaktamu firmy Bayer i wolno dosypywano 27 kg 6-kaprolaktamu produkcji Zakładów Azotowych w Tarnowie. Temperaturę stopu podniesiono do $100 \pm 5^\circ\text{C}$ i dodano 0,25% mol. wodorku bis-dwa-metoksy-etoksy glinowo sodowego jako inicjatora i po wymieszanu podgrzano do temperatury 170°C . Tak przygotowany reaktywny stop przelano rurą teflonową do prostopadłościenną formy o temperaturze $175 \pm 15^\circ\text{C}$. W czasie zalewania na lustro cieczy w formie podawano w czterech porcjach 0,25% mol. N-acetylokapolaktamu jako aktywatora. Po wypełnieniu formy całość wymieszano mechanicznie łagodnym ruchem w czasie 5 sekund. Po upływie 60 minut odformowano spolimeryzowaną i wykryształizowaną kształtkę kopoliamidu 6/8 i chłodzono dalej z prędkością $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$. Otrzymany odlew posiadał w całej objętości jednorodne własności równe kopoliamidowi otrzymanemu metodą tradycyjną.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób sporządzania mieszaniny reaktywnej przy polimeryzacji laktamów, w którym stopiony monomer miesza się z inicjatorem i aktywatorem, z n a m i e n n y t y m, że aktywator wprowadza się bezpośrednio do strumienia mieszaniny laktamu i inicjatora zalewającego formę odlewniczą.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że aktywator dozowany jest do strumienia mieszaniny laktamu i inicjatora bezpośrednio przed formą.
3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że aktywator dozowany jest do strumienia mieszaniny laktamu i inicjatora w samej formie.