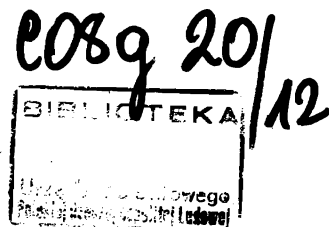


Opublikowano dnia 20 lipca 1958 r.



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 41536

6⁵, 20/12
Kl. 39 ~~10~~

Stanisław Chrzczonowicz
Łódź, Polska

Sposób polimeryzacji ϵ - kaprolaktamu

Patent trwa od dnia 23 września 1957 r.

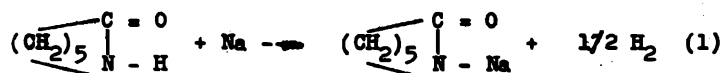
Przedmiotem wynalazku jest sposób polimeryzacji ϵ -kaprolaktamu w rozpuszczalnikach niepolarnych wobec soli sodowej kaprolaktamu i dwutlenku węgla, jako aktywatorów, umożliwiający produkcję polikaprolaktamu w postaci proszku, nadającego się do różnego rodzaju przetwórstwa.

Dotychczas znane sposoby polimeryzacji ϵ -kaprolaktamu wobec aktywatorów kwaśnych lub zasadowych prowadzą do otrzymywania polikaprolaktamu w bloku, uniemożliwiają stosowanie rozpuszczalników strącających poliamid w czasie polimeryzacji i otrzymanie bezpośrednio poliamidu w postaci proszku.

Stwierdzono, że można otrzymać polikaprolaktam w postaci proszku nadającego się bezpośrednio do stosowania w przetwórstwie, jeżeli proces polimeryzacji kaprolaktamu prowadzić przy użyciu jako aktywatora soli sodowej kaprolaktamu w postaci drobnej zawiesiny w rozpuszczalniku niepolarnym i w obecności dwutlenku węgla. Stosowanie soli sodowej kaprolaktamu, jako aktywatora procesu polimeryzacji zachodzącej w sposób jonowy jest znane

(J. Polym. Sci. 3, 167 (1948), patent Stanów Zjednoczonych Ameryki Nr 2.231.519), lecz proces ten prowadzi jedynie do otrzymania poliamidu w bloku, przy tym ze względu na wysoką egzotermiczność reakcji nie otrzymuje się powtarzalnych wyników.

Jeżeli według wynalasku do roztworu kaprolaktamu w dowolnym rozpuszczalniku niepolarnym, np. bensenie i jego homologach lub węglowodorach alifatycznych, np. heptanie, oktanie albo ich mieszaninach, np. benzynie, ligroinie, naftie, wprowadzić sól metaliczny w ilości 0,05 - 0,5 mola sodu na 1 mol kaprolaktamu wówczas po przereagowaniu sodu z kaprolaktamem powstaje zgodnie z reakcją

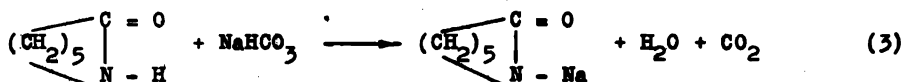


sól sodowa kaprolaktamu w postaci bardzo drobnej zawiesiny w rozpuszczalniku.

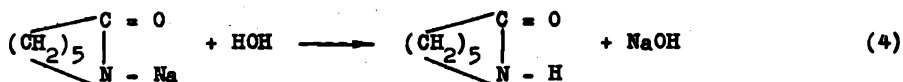
Tak subtelna dyspersja soli sodowej kaprolaktamu bardzo energicznie aktywuje proces polimeryzacji kaprolaktamu wskutek czego możliwe jest prowadzenie procesu w znacznie niższych temperaturach niż przy polimeryzacji w bloku, pod warunkiem jednak, że proces prowadzi się w obecności czynnika odszczepiającego jony sodu od soli sodowej. Jako czynnik aktywujący przebieg dalszych reakcji, prowadzących w efekcie końcowym do otrzymania poliamidu w postaci proszku stosuje się dwutlenek węgla. W warunkach prowadzenia procesu zachodzą następujące reakcje: obok soli sodowej powstaje zawiesina w rozpuszczalniku nieznacznych ilości NaOH, który zawsze powstaje na powierzchni sodu metalicznego w czasie wprowadzania go do reaktora. Po wprowadzeniu następnie dwutlenku węgla powstaje NaHCO₃ w postaci drobnej zawiesiny w rozpuszczalniku zgodnie z reakcją:



Kaprolaktam w roztworze rozpuszczalników niepolarnych w temperaturze pokojowej reaguje z NaHCO₃ z rozłożeniem go na H₂O i CO₂

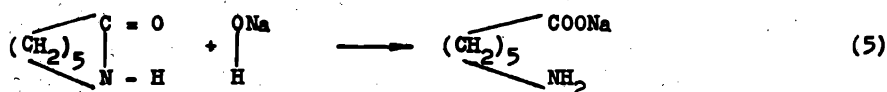


Powstająca w tej reakcji woda reaguje z solą sodową kaprolaktamu

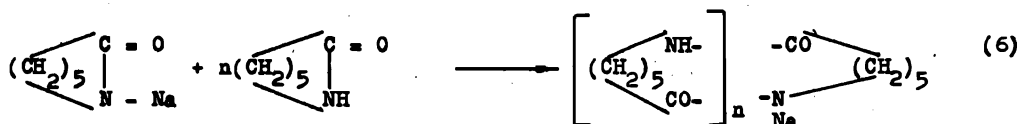


Powstały NaOH wobec doprowadzonego stale w nadmiarze CO₂ daje NaHCO₃

oraz może zmydlać amidy, w wyniku czego powstaje sól sodowa aminokwasu



Dzięki odpowiednim warunkom reakcji (drobna zawiesina soli sodowej kaprolaktamu, NaOH i NaHCO_3 w rozpuszczalniku niepolarnym) oraz dzięki temu, że stężenie soli sodowej kaprolaktamu przechodzącej w stan jonowy wobec śladów wody wielokrotnie przewyższa stężenie jonów OH proces polimeryzacji prowadzi do powstawania związku wielkocząsteczkowego zgodnie z reakcją:



Z otrzymywanych związków pierścieniowych powstaje sól sodowa poliaminokwasu w myśl reakcji (5).

Jako produkt reakcji zachodzących w opisanych warunkach otrzymuje się osad, będący mieszaniną soli sodowej poliaminokaprolaktamu z małymi ilościami NaHCO_3 , wytrącający się w postaci proszku.

Po odsączeniu osadu, przemyciu go benzenem, wysuszeniu, a następnie przemyciu gorącą wodą do zaniku reakcji alkalicznej otrzymuje się poliaminokaprolaktam w postaci śnieżno-białego drobnego proszku, nadającego się do przetworstwa na włókna, żyłki oraz do wtrysku.

Przebieg i postęp opisanych reakcji, a więc i różny stopień polimeryzacji, w zależności od rodzaju zastosowania poliamidu, zależne są od początkowego stężenia soli sodowej i jonów OH w środowisku reakcji, a co za tym idzie od stosunku ilości sodu do kaprolaktamu w środowisku reakcji.

Obrazuje to następująca tabela, w której podano ilości wprowadzonego do reakcji sodu w celu otrzymania poliamidu o średnim stopniu polimeryzacji, najczęściej stosowanym w przemyśle.

Ilość gramów Na 100 g kaprolaktamu	Średni stopień polimeryzacji	Zawartość polimeru w produktach w %
1	290	71
1,3	250	82
1,5	220	89
1,8	200	92
2,2	180	95

Przykład I. Do reaktora, zaopatrzonego w chłodnicę zwrotną, wąż i rurę - bełkotkę doprowadzającą dwutlenek węgla z butli wprowadza się 40 g

ε-kaprolaktamu i 100 g czystego ksylenu. Do roztworu kaprolaktamu w ksylenie wprowadza się 1,8 g sodu metalicznego i po całkowitym jego rozpuszczeniu (przereagowaniu z kaprolaktamem) i ogrzaniu zawartości reaktora do temperatury wrzenia (142°C) przez roztwór przepuszcza się strumień suchego CO_2 w ciągu 10 - 20 min. z szybkością 40 - 60 ml/min. Następnie, osad zawierający poliamid, odsąca się, odciska, a przesącz zawierający około 8 g kaprolaktamu rozpuszczonego w około 95 ml ksylenu odprowadza ponownie do tego samego lub równolegle pracującego reaktora. Po uzupełnieniu ilości kaprolaktamu do 40 g i ksylenu do 100 ml oraz wprowadzeniu 1,8 g sodu ponownie powtarza się proces polimeryzacji, przepuszczając CO_2 . Osad, zawierający poliamid, przemycywa się ksylenem, po wysuszeniu przemycywa się gorącą wodą do zaniku alkaliów w przesączu i wreszcie suszy w temperaturze 105°C . Otrzymuje się 37 g suchego poliamidu. Otrzymany poliaminokaprolaktam o średnim stopniu polimeryzacji 200, ma postać śnieżno-białego proszku i po tabletkowaniu nadaje się do przędzenia włókien poliamidowych, przy zastosowaniu zwykłych urządzeń do formowania włókna z płatków.

Przykład II. 25 g ε-kaprolaktamu i 100 ml ligroiny o temperaturze wrzenia $120 - 200^{\circ}\text{C}$ wprowadza się do reaktora jak w przykładzie I. Następnie wprowadza się 2,2 g sodu metalicznego i po całkowitym jego rozpuszczeniu i ogrzaniu zawartości reaktora do temperatury $120 - 150^{\circ}\text{C}$ przez roztwór przepuszcza się strumień CO_2 w ciągu 5 - 10 min. z szybkością 60 - 80 ml/min. Następnie zawartość reaktora odsąca się; osad po przemyciu benzenem, wysuszeniu i przemyciu gorącą wodą suszy się w temperaturze 105°C . Otrzymuje się 24 g suchego poliamidu.

Otrzymany poliamid o średnim stopniu polimeryzacji 180 po tabletkowaniu może być stosowany jako surowiec do wtrysku. Z przesączu regeneruje się ligroinę i nieprzereagowany kaprolaktam przez oddestylowanie.

Czystość otrzymywanego poliamidu oraz możliwość jego stosowania do wytwarzania włókien zależna jest od czystości rozpuszczalnika i od ilości zawartych w nim zanieczyszczeń zdolnych do reakcji z sodem metalicznym i alkaliami. Produkt polimeryzacji przy użyciu nieoczyszczonych specjalnie rozpuszczalników takich jak ligroina i nafta, jest co prawda po przemyciu wodą biały, zawiera jednak ślady wysokowrzących węglowodorów i inne zanieczyszczenia, które powodują to, że poliamid w czasie przetwarzania go na włókna żółknie i nie daje włókien o odpowiedniej wytrzymałości. Jeżeli natomiast stosować rozpuszczalniki oczyszczone np. ligroinę oczyszczoną za pomocą stężonego H_2SO_4 i destylowaną dwukrotnie z nad sodu metalicznego, otrzymuje się wówczas poliamid o wysokim stopniu czystości. Polimeryzację można prowadzić nie regenerując rozpuszczalnika.

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

Sposób polimeryzacji ϵ -kaprolaktamu w obecności soli sodowej kaprolaktamu, znamienny tym, że proces polimeryzacji prowadzi się w obecności zawiesiny soli sodowej kaprolaktamu w rozpuszczalnikach niepolarnych, otrzymanej przez przereagowanie kaprolaktamu z sodem metalicznym wziętym w ilości 0,05 - 0,5 mola Na na 1 mol kaprolaktamu, przy czym przez mieszaninę reakcyjną przepuszcza się strumień suchego dwutlenku węgla, a otrzymany poliamid w postaci proszku przemywa się rozpuszczalnikiem łatwo lotnym, suszy, a następnie przemywa gorącą wodą do zaniku alkaliów.

S t a n i s ł a w C h r z e s z o n o w i c :