



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 857160

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 10.12.76 (21) 2427704/23-05

(23) Приоритет - (32) 10.12.75

(31) ПВ-8392-75 (33) ЧССР
ПВ-8397-75

Опубликовано 23.08.81. Бюллетень № 31

Дата опубликования описания 26.08.81

(51) М. Кл.³

С 08 G 69/20

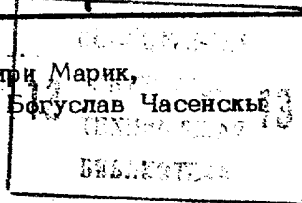
(53) УДК 678.
.675(088.8)

(72) Авторы
изобретения

Иностранцы
Ярослав Краличек, Владимир Кубанек, Йири Марик,
Ярослава Конделикнова, Йири Махачек и Богуслав Часенские
(ЧССР)

(71) Заявитель

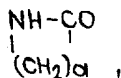
Иностранное предприятие
"Высока Школа Хемико-техноложика"
(ЧССР)



(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИАМИДОВ

Изобретение относится к химии высокомолекулярных соединений, конкретно к способам получения полиамидов из лактамов.

Известен способ получения полиамидов путем анионной полимеризации по крайней мере одного лактама формулы



где $a = 3-11$

под действием щелочного катализатора.

В качестве катализатора используют алкоксигидридоалюминаты щелочных металлов $\text{Me AlZn}_a\text{L}$, где $\text{L} = -\text{OR}$ [1].

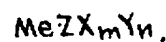
Главными преимуществами этих веществ являются, прежде всего, их меньшая чувствительность к содержащейся в лактаме воде (они создают с водой продукты, индифферентные относительно процесса полимеризации), не требующие труда и надежное манипулирование в отличие от приня-

тых гидридов, а также быстрая растворимость в расплаве лактама. Указанные преимущества благоприятно проявляются, прежде всего, при организации непрерывного процесса. Производственная установка значительно упрощается, ибо отпадает предьявляющая большие требования перегонки, характеризующаяся потерями.

Недостатком этого нового инициатора является меньшая скорость полимеризации. Кроме того, во время реакции с лактамами освобождается водород, который может вызвать затруднения, если нет защитных устройств.

Цель изобретения - увеличение скорости полимеризации и упрощение процесса.

Цель достигается тем, что в качестве катализатора используют соединение

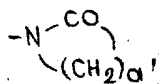


где Me - щелочной металл;

Z - алюминий или бор;

X - OR, где R - разветвленная алкильная группа с 3-6 атомами углерода;

Y - органический остаток формулы



где a = 3-11;

n = 0-3;

m+n = 4.

Предлагаемый способ анионной полимеризации ускоряет скорость полимеризации, в сравнении с известными методами, по меньшей мере на 10%. Кроме того, он нечувствителен к грязи, включая влаж-

ность, которые текущим образом содержатся в используемом в процессе производства техническом капролактаме. Технология полимеризации предлагаемым способом заключается в расплавлении и смешивании исходных компонентов, что существенно упрощает устройство, реализующее указанный процесс. Реакционная смесь может содержать как жидкие, так и твердые компоненты: стекло, металлический порошок, пигменты, красители и т.д. Инициаторы названного типа могут применяться либо самостоятельно, либо в соединении с некоторыми известными активаторами, как например N-ациллактамами, N-ариллактамами, изоцианатами, сложными эфирами, ангидридами, карбодиимидами и т.д.

Пример 1. К 736 г безводного 6-капролактама добавляют при 100°C с постоянным перемешиванием 0,3 мол.% NaAl(O-изо-C₃H₇)₂ · (N(CH₂)₃CO)₃ в виде 58,8%-ного раствора в толуоле. После гомогенизации и темперирования до начальной температуры полимеризации 135°C добавлялось 0,3 мол.% тримера фенилизонцианата. Половина времени реакции в адиабатном расположении составляет 9,5 мин, содержание полимера 96,9 вес.%. 35

Пример 2. В расплав смеси мономеров (90 мол.% 6-капролактама и 10 мол.% 12-лауролактама) вводят дозами при 120°C 5 · 10⁻³ моль 57,6%-ного NaAl(O-изо-C₄H₉)₂ · (N(CH₂)₃CO)₂. После темперирования выше начальной температуры полимеризации 120°C добавлялось 5 · 10⁻² моль 1,5-нафтилендиизоцианата. Половина времени реакции составляет 20 мин, водоекстрагируемая доля 2,8 вес.%. 45

Пример 3. К 2 моль 6-капролактама добавляют 0,5 мол.% NaAl(O-изо-C₃H₇)₂ · (N(CH₂)₇CO). Смесь расплавляют в атмосфере азота, темперируют до 260°C

и добавляют 0,5 мол.% N-бензоилкапролактама. Равновесное содержание полимера составляет через 10 мин 89,1%.

Пример 4. К 0,5 моль 12-лауролактама добавляют в нержавеющей полимеризационном реакторе с постоянным перемешиванием при температуре 157°C 3 · 10⁻³ моль 68%-ного раствора в бензоле NaAl · (O-трет-C₄H₉)₂ · (N(CH₂)₅CO) и 3 · 10⁻³ моль N-бензоилкапролактама. Половина времени реакции составляет 21 мин, содержание полимера 98,9 вес.%. 5

Пример 5. К 1 моль пирролидона, расплавленного при 37°C добавляют 5 · 10⁻³ моль KB(O-изо-C₅H₉)₂ · (N(CH₂)₃CO)₃ в виде 56%-ного раствора в толуоле. Полимеризация проводится при 42°C в присутствии 5 · 10⁻³ моль N-бензоилкапролактама. Через 48 ч устанавливают содержание полимера (44,7 вес.%). 15

Пример 6. В расплав 0,9 моль 6-капролактама и 0,1 моль 8-каприолактама постепенно добавляют при температуре 136°C 0,3 мол.% 46,2%-ного раствора в бензоле NaAl(O-изобутил)₃ · (N(CH₂)₇CO) и 0,3 мол.% тримера фенилизонцианата. Половина времени реакции составляет 9 мин, водоекстрагируемая доля 2,0 вес.%. 25

Пример 7. 731 г безводного 6-капролактама смешивают при температуре 95°C 17,8 мл 57,5%-ного раствора в толуоле NaAl · (N(CH₂)₅CO)₄ и гомогенизируют. После темперирования до начальной температуры полимеризации 135°C добавляют 2,32 г тримера фенилизонцианата. Половина времени полимеризации в адиабатном расположении составляет 6,5 мин, содержание полимера 97,2 вес.%. Половина времени полимеризации при аналогичных условиях в присутствии бис-(2-метоксиэтокси)-натрийдигидроалюмината составляет 21 мин. 30

Пример 8. К смеси 0,5 моль 6-капролактама и 0,5 моль 8-каприолактама добавляют 3 · 10⁻³ моль твердого KAl(N(CH₂)₃CO)₃. Эту смесь расплавляют и после темперирования до 105°C добавляют при постоянном перемешивании 3 · 10⁻³ моль N-ацетил-6-капролактама. Половина времени реакции составляет 23 мин. Полимер содержит 1,8% водоекстрагируемых долей. 45

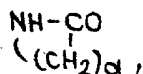
Пример 9. В расплав смеси 6-капролактама (60 мол.%) и 12-лауролактама (40 мол.%) вводят постепенно дозами при 120°C 0,3 мол.% NaAl(N(CH₂)₇CO)₄ и то же самое содержание триме-

ра фенилизотианата. Половина времени реакции составляет 11 мин, водозэкстрагируемая доля 1,9%.

Пример 10. К 0,5 моль безводного 8-капролактама ((вода удаляется путем отгонки требуемой фракции под пониженным давлением) добавляют при 110°C 0,25 мол.% $KAl(N(CH_2)_7CO)_4$ и 0,25 мол.% N-бензоилкапролактама. Половина времени полимеризации составляет 11,5 мин, содержание полимера 98,6%.

Формула изобретения

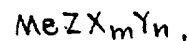
Способ получения полиамидов путем анионной полимеризации, по крайней мере, одного лактама формулы:



где $a = 3-11$

под действием щелочного катализатора, отличающийся тем, что, с целью увеличения скорости полимеризации

и упрощения процесса, в качестве катализатора используют соединение

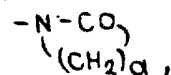


где Me - щелочной металл;

Z - алюминий или бор;

x - OR, где R - разветвленная алкильная группа с 3-6 атомами углерода.

Y - органический остаток формулы



где $a = 3-11$,

$m = 0-3$,

$m+n = 4$.

Источники информации,

принятые во внимание при экспертизе

1. Патент Франции № 2168101,

кл. С 084, опублик. 1975 (протогип).

Составитель А. Переверзева

Редактор Н. Лазаренко

Техред М. Коштура

Корректор М. Демчик

Заказ 7139/38

Тираж 530

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Пресектная, 4