



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

206086

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 27 07 79

(21) (PV 5242-79)

(40) Zveřejněno 29 08 80

(45) Vydáno 02 05 84

(51) Int. Cl.³
C 08 G 69/18

(75)

Autor vynálezu

VERUOVIČ BUDIMÍR ing. CSc.,
KRÁLÍČEK JAROSLAV prof. ing. DrSc., PRAHA
a KUBÁNEK VLADIMÍR doc. ing. CSc., KRALUPY NAD VLTAVOU

(54) Způsob výroby modifikovaných polymerů ω -aminokarboxylových kyselin

Vynález se týká způsobu výroby modifikovaných polymerů laktamů ω -aminokyselin, které se připravují aniontovou polymerací jejich laktamů.

Použití modifikovaných polyamidů připravených podle vynálezu je poměrně rozsáhlé. Vzhledem k výhodné samomaznosti těchto polymerů mají uplatnění hlavně v strojírenství pro výrobu samomazných ložisek a součástí strojů, které není třeba mazat. Velmi dobrá tekutost u těchto typů polyamidů umožňuje jejich zpracování stříkáním i na součástky složité a jemně členité. Výrobky z polymerů podle vynálezu mají uplatnění i při výrobě galanterního zboží, nábytkového kování a v textilním průmyslu jako tavná rozpouštědla a vlákna s požadovanou navlhavostí.

Polymery laktamů, to je polyamidy, patří k velmi významné skupině polymerů a vzhledem k jejich vlastnostem mají široké uplatnění v praxi. O tom svědčí i ta skutečnost, že jejich výroba stále stoupá.

Příprava polyamidů a laktamů se provádí polymerací laktamů v podstatě třemi způsoby. Jde především o hydrolytickou polymeraci, která probíhá uspokojivou rychlostí při poměrně vysoké teplotě za přítomnosti vody, resp. aminokyselin. Dále je známa příprava polyamidů z laktamů aniontovou

polymerací, která probíhá pod teplotou tání polymerů a podstatně rychleji než polymerace hydrolytická za přítomnosti alkalické soli laktamu, popřípadě za přítomnosti aktivátorů jako jsou imidy, například acetylkaprolaktam nebo isokyanáty, například trifenylišokyanát. Alkalická sůl laktamů se připravuje jejich reakcí s alkalickým kovem, jejich hydroxidy, nebo hydridy a komplexními hydridy alkalických kovů.

Další známý způsob přípravy polyamidů z laktamů je kationtová polymerace, která je katalyzována silnými minerálními kyselinami, probíhá poměrně dlouhou dobu, při teplotách srovnatelnými s teplotami hydrolytické polymerace.

Polyamidy se vyznačují velmi dobrými mechanickými i chemickými vlastnostmi. Tají při teplotách nad 200 °C a vzdorují běžným organickým rozpouštědlům. Rozpouští se jen v takových rozpouštědlech jako jsou například kyselina mravenčí, sírová, kresoly a podobně. Použití polyamidů je velmi rozsáhlé a je dáno jejich vlastnostmi. Uplatňují se hlavně v textilním průmyslu jako kvalitní textilní vlákno a to samotné nebo v kombinaci s jinými typy vláken, dále v strojírenství pro výrobu součástí strojů nebo samomazných ložisek, pro

výrobu strun k různým technickým účelům. Pro některé aplikace nejsou polyamidy vhodné vzhledem k vysoké teplotě tání, zejména pro textilní průmysl, protože se nedají zpracovávat s jinými textilními materiály, které se při teplotě tání polyamidů poškozují. Také malá kluznost nevyhovuje pro některé strojní součástky a pomaluběžná ložiska. Samomaznost rychloběžných polyamidových ložisek je dána tím, že v důsledku tření vzniká na povrchu ložiska film z roztaveného polyamidu, který tvoří vlastní samomaznou vrstvu.

Dosud známé postupy dále zdokonaluje způsob výroby modifikovaných polymerů ω -aminokarboxylových kyselin aniontovou polymerací jejich laktamů podle vynálezu. Podstata vynálezu spočívá v tom, že aniontová polymerace se provádí za přítomnosti 0,1 až 60 % hmot., vztaheno na hmotnost laktamu, polyethylenoxidu končeného aminoskupinami o molekulové hmotnosti 100 až 10 000. Je obzvláště výhodné, jestliže se postup podle vynálezu realizuje tak, že se nejprve připraví potřebné množství soli laktamu alkalického kovu; směs sodné soli laktamu a laktamu se vyhřeje na teplotu 140 až 260 °C, přidá se aktivátor, po zamíchání se dále přidá N,N'-acetylovaný polyethylenoxid končený aminoskupinami a provádí se polymerace po dobu 15 až 180 minut.

Sodná sůl laktamu se připraví přidáním bis(2-methoxyethoxy)dihydroxylitanu sodného, tj. synhydridu do laktamu. Sodná sůl laktamu se také může připravit přidáním potřebného množství alkalického kovu nebo jejich hydroxidů do laktamu.

Potřebné množství soli laktamu se připraví buď předem nebo se do příslušné dávky laktamu, určené k polymeraci, přidá takové množství alkalického kovu nebo jejich hydroxidů nebo s výhodou bis(2-methoxyethoxy)dihydroxylitanu sodného, aby vytvořilo potřebné množství soli laktamu alkalického kovu přímo v laktamu.

Modifikovaný polyamid připravený podle vynálezu má nižší obsah krystalické fáze než čistý polyamid a v důsledku toho i nižší teplotu tání v závislosti na obsahu vázaného polyethylenoxidu do polyamidové struktury. Čím větší množství polyethylenoxidu obsahuje modifikovaný polyamid, tím je také lepší jeho skluznost a tavenina vykazuje vyšší tekutost.

Aktivovaná aniontová polymerace laktamů za přítomnosti N,N'-acetylovaného polyethylenoxidu končeného aminoskupinami probíhá při teplotě od 140 °C do 230 °C po dobu 15 až 180 minut. K přípravě sodné soli laktamu se s výhodou používá bis(2-methoxyethoxy)dihydroxylitan sodný – synhydrid.

Modifikovaný polyamid podle vynálezu má uplatnění zejména pro výrobu strojních součástí

se zlepšenou samomazností. Dále snadněji se zpracovává zejména stříkáním a má i nemalý význam jako textilní složka vzhledem ke snížené teplotě tání modifikovaného polyamidu a vhodné navlhavosti. Dá se aplikovat také i jako tavné lepidlo v průmyslu textilní konfekce.

V dalším popisu je vynález blíže objasněn na několika příkladech, které ovšem nepředstavují jedinou možnost jeho realizace.

Příklad 1

220 g 6-kaprolaktamu bylo roztaveno v předem vysušeném reakčním kotlíku a přidáno 9 ml synhydridu (70%ní roztok v toluenu). Polymerační kotlík, resp. zařízení, byl uspořádán tak, že polymerační proces se prováděl za adiabatických podmínek pod inertní atmosférou. Obsah kotlíku byl pak vyhřát na teplotu 140 °C a za stálého míchání bylo přidáno 3,3 ml acetylkaprolaktamu a po důkladném promíchání do reakční směsi bylo přidáváno 28,6 g polyethylenoxidu končeného aminoskupinami o molekulové hmotnosti 1500. Polymerační teplota byla postupně zvyšována až na 210 °C. Polymerační reakce byla přerušena vypnutím topení reakčního kotlíku. Celková polymerační doba, tj. od přidání acetylkaprolaktamu až po přerušení reakce činila 30 minut. Výtěžek polymeru po přesrážení metanolem z kresolového roztoku činil 89 %. Obsah polyethylenoxidových jednotek spočítaný z obsahu dusíku, resp. kyslíku, činil 10 % a teplota tání získaného produktu činila 219 °C.

Příklad 2

175 g kaprolaktamu spolu se 70 g N,N'-acetylovaného polyethylenoxiddiaminu bylo polymerováno účinkem 0,9 ml acetylkaprolaktamu a 3,0 ml synhydridu při počáteční teplotě 140 °C a konečné teplotě 230 °C po dobu 45 minut technikou popsanou v příkladě 1. Výtěžek polymeru činil 84 % a obsah polyetylenoxidových jednotek činil 20 %, polymer měl teplotu tání 212 °C.

Příklad 3

160 g 8-kaprolaktamu spolu s 80 g N,N'-triacetyl-polyetylenoxiddiaminu bylo polymerováno technikou popsanou v příkladě 1 účinkem 3,5 ml synhydridu a 1,0 ml acetylkaprolaktamu při počáteční teplotě 140 °C, která postupně stoupala až na 210 °C po dobu 30 minut. Výtěžek modifikovaného polyamidu činil 78 % a obsahoval 27 % polyetylenoxidových skupin. Teplota tání polymeru činila 210 °C.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby modifikovaných polymerů

ω -aminokarboxylových kyselin aniontovou polymerací jejich laktamů C_6 a C_8 , vyznačený tím, že aniontová polymerace se provádí za přítomnosti 0,1 až 60% hmot., vztaženo na hmotnost laktamu, polyethylenoxidu končeného aminoskupinami o molekulové hmotnosti 100 až 10 000.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se nejprve připraví potřebné množství soli laktamu alkalického kovu, směs sodné soli laktamu a laktamu se vyhřeje na teplotu 140 až 260 °C, přidá se aktivátor, po zamíchání se dále přidá polyethylenoxid končený aminoskupinami a provádí se polymerace po dobu 15 až 180 minut.