



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

212 857

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 04 05 80
(21) PV 3106 - 80

(51) Int. Cl.³
C 08 G 69/14

(40) Zveřejněno 28 11 80
(45) Vydáno 01 01 84

(75)
Autor vynálezu KONDELÍKOVÁ JAROSLAVA ing.CSc., PRAHA (ČSSR)
ALIJEV RIZO ing., LENINGRAD (SSSR),
GOMOLA RUDOLF, STRAKONICE,
KRÁLÍČEK JAROSLAV ing.DrSc., PRAHA (ČSSR)

(54) Způsob polymerace a kopolymerace 12 - dodekanlaktamu

1

Vynález se týká způsobu polymerace a kopolymerace 12-dodekanlaktamu.

K přípravě polyamidů a kopolyamidů z cyklických laktamů lze obecně zvolit několik postupů, lišících se podle použitých katalyzátorů mechanismem polymerace. Tak například hydrolytická polymerace laktamů je katalyzována co-aminokyselinami, vodou nebo látkami vodu uvolňujícími. Doba hydrolytické polymerace dosahuje několika hodin až několika stovek hodin v závislosti na použitém laktamu, teplotě, koncentraci a typu katalyzátoru. Aniontová polymerace laktamů je naproti tomu katalyzována silnými bázemi a probíhá v přítomnosti aktivátorů s N-acyllaktamovou strukturou o několik řádů rychleji než hydrolytická polymerace, a to i při velmi nízkých teplotách pod bodem tání polymeru. Oba uvedené způsoby jsou technologicky využívány při polymeraci průmyslově vyráběných laktamů, a to 6-kaprolaktamu a 12-dodekanlaktamu.

Naproti tomu kationtová polymerace laktamů, katalyzovaná organickými nebo anorganickými kyselinami nebo jejich solemi s laktamy, nenašla dosud technologické použití pro pomalou rychlost a složitý průběh jednotlivých fází reakce. Naději na realizaci má, vzhledem k rychlosti, pouze kationtová polymerace, katalyzovaná komplexními sloučeninami některých anorganických solí s laktamy.

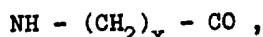
V literatuře popsané kyselé katalyzátory kationtové polymerace laktamů se používají vždy jako bezvodé. Proto se například namísto kyseliny chlorovodíkové používá buď plyný chlorovodík nebo výhodněji přímo hydrochloridy příslušných laktamů. Pokud se používají ky-

212 857

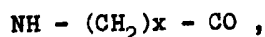
seliny obsahující vodu, má polymerace průběh, který kineticky odpovídá hydrolytické polymeraci; kyselina v tomto případě působí pouze jako akcelerator hydrolytické polymerace. Jako akcelerator je nejčastěji používána kyselina fosforečná v obvyklé 85%ní koncentraci její deriváty. Naproti tomu použití bezvodé kyseliny fosforečné jako katalyzátoru kationtové polymerace bylo dosud popsáno pouze v případě 6-kaprolaktamu (Mizerovskij L.N., Silantjeva V.G., Pajkašev Ju.S., Bykov A.N.: Vysokomol. Soed. A 18,1082 (1976); Reinisch G., Gohlke U.: Faserforsch. u. Textiltech. 23,415 (1972). Dostatečnou rychlostí probíhá však takto katalyzovaná polymerace 6-kaprolaktamu, to je rychlostí, srovnatelnou s rychlostí hydrolytické polymerace, až při koncentraci katalyzátoru ≥ 2 mol %; při těchto koncentracích je však polymerační stupeň natolik nízký, že u 6-kaprolaktamu nelze počítat s technologickým uplatněním tohoto katalyzátoru.

Francouzský pat. č. 1 380 330 chrání polymeraci 12-lauro-laktamu účinkem kyseliny fosforečné, eventuelně v kombinaci s vodou nebo účinkem kyseliny ortho-,meta- nebo pyrofosforečné.

Uvedené nedostatky odstraňuje způsob polymerace a kopolymerace 12-dodekanlaktanu. Jeho podstata spočívá v tom, že se jako iniciátoru použije soli bezvodé kyseliny fosforečné s laktamy co-aminokyselin obecného vzorce



kde x je 3 až 11, v koncentraci 0,1 až 10 mol %, přičemž polymerace a kopolymerace se provádí při teplotách 220 až 320 °C. Podle dalšího významu se jako komonomery při kopolymeraci používají laktamy co-aminokyselin obecného vzorce



kde x je 3 až 10.

Účinek způsobu spočívá v tom, že polymerace 12-dodekanlaktamu, iniciovaná solemi podle vynálezu, probíhá při teplotách, běžných například pro hydrolytickou polymeraci, asi o dva řády vyšší rychlostí než hydrolytická polymerace 12-dodekanlaktamu. Mnohem vyšší rychlostí probíhá rovněž kopolymerace 12-dodekanlaktamu s ostatními laktamy, zejména 6-kaprolaktamu. Přitom polymerační stupeň polymerů a kopolymerů 12-dodekanlaktamu je ve srovnání s polymery a kopolymerem, připravenými za iniciace běžnými kationtovými iniciátory, například 6-kaprolaktamhydrochloridem, mnohem vyšší, takže v závislosti na koncentraci soli kyseliny fosforečné s laktamy lze připravit rovnovážné polymery a kopolymerem 12-dodekanlaktamu o polymeračním stupni 100 až 500, tedy polymery, vhodné pro vstřikování, vytlačování i pro výrobu vláken. Polymerační teploty, vhodné pro tento iniciátor, se pohybují v rozmezí 220 až 320 °C.

Kromě iniciačního účinku mají soli kyseliny fosforečné s laktamy ještě další výhodnou vlastnost. Kyselina fosforečná zůstává zabudována do polymerního řetězce a snižuje tak hořlavost těchto polymerů. Snižování hořlavosti polymerů účinkem různých derivátů fosforu je obecně známé; většinou se však tyto látky přidávají až k hotovým polymerům. V tomto vynálezu použitý derivát kyseliny fosforečné působí tedy zároveň jako permanentní retardér hoření, který je chemicky vázán na polymer; nemůže tedy dojít k jeho postupnému uvolňování při zpracování polymeru či při používání hotového výrobku.

Sól bezvodé kyseliny fosforečné s laktamy lze připravit smísením benzenových roztoků 85%ní kyseliny fosforečné a laktamu v molárním poměru 1:1 a oddestilováním rozpouštědla za sníženého tlaku. Po ochlazení a promytí diethyletherem lze získat soli jako bezvodé krystalické látky.

Způsob podle vynálezu je dále blíže popsán na několika příkladech provedení.

Příklad 1

12-Dodekanlaktam byl polymerován v přítomnosti 2 mol % soli tohoto laktamu s bezvodou kyselinou fosforečnou v zatavené evakuované skleněné ampuli po dobu 18 hodin. Byl získán polymer o obsahu ethanolom extrahovatelných podílů 1,2 % a limitním viskozitním číslem 1,45 (m.krezol, 25 °C). Polymerační teplota 260 °C.

Při polymerační teplotě 300 °C byl získán obdobný rovnovážný polymer 12-dodekanlaktamu již za 2,5 hodiny.

Příklad 2

12-Dodekanlaktamu byl polymerován v přítomnosti 5 mol % soli bezvodé kyseliny fosforečné s 6-kaprolaktamem při 260 °C v inertní atmosféře 6 hodin. Byl získán polymer o obsahu ethanolom extrahovatelných podílů 1,5 % a limitním viskozitním čísle 0,8.

Příklad 3

Kopolymerací 12-dodekanlaktamu (197 g) s 6-kaprolaktamem (113 g) v inertní atmosféře byl v přítomnosti 3 mol % soli kyseliny fosforečné s 12-dodekanlaktamem při teplotě 300 °C získán po 2 hodinách kopolymer o obsahu ethanolom extrahovaných podílů 8 % a limitním viskozitním čísle 1,14.

Stejný kopolymer byl připraven za obdobných podmínek pouze s tím rozdílem, že teplota polymerace byla 260 °C a doba 12 hodin.

Příklad 4

25 g 6-kaprolaktamu bylo rozpuštěno za tepla ve 1 200 ml benzenu a přikapáno 14,9 ml 85%ní kyseliny fosforečné. Roztok byl potom za tlaku 2,7 kPa zahuštěn ke krystalizaci. Krystaly byly odděleny na fritě, promyty diethyletherem a sušeny v zikátoru nad P_2O_5 při tlaku 0,14 kPa. B.T. 64 až 67 °C. Pro $C_6H_{11}NO \cdot H_3PO_4$ vypočteno: 14,0 % P, 32,6 % C, 6,3 % H, 6,3 % N; nalezeno 14,4 % P, 33,5 % C, 6,4 % H, 6,3 % N. Infračervené spektrum této látky ve srovnání se spektrem 6-kaprolaktamu se vyznačuje posunem pásu 1 650 cm^{-1} (cis-amid) na hodnotu 1 600 cm^{-1} , zeslabením pásu volné NH skupiny v oblasti 3000 až 3300 cm^{-1} a pásem, odpovídajícím P=O vazbě v oblasti 1000 cm^{-1} .

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob polymerace a kopolymerace 12-dodekanlaktamu, vyznačený tím, že se jako iniciátoru použije soli bezvodé kyseliny fosforečné s laktamy co-aminokyselin obecného vzorce $NH-(CH_2)_x-CO$, kde x je 3 až 11, v koncentraci 0,1 až 10 mol %, přičemž polymerace a kopolymerace se provádí při teplotách 220 až 320 °C.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se jako komonomeru při kopolymeraci použijí laktamy co-aminokyselin obecného vzorce $NH-(CH_2)_x-CO$, kde x je 3 až 10.