



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 23.12.74 (P. 176 812)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 31.07.76

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1978

Int. Cl.² C07F 3/02
C07D 223/10

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Borsodi Vegyi Kombinat, Kazincbarcika (Węgry)

Sposób wytwarzania magnezohalogenków laktamów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania czystych magnezohalogenków laktamów o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku, w którym n oznacza liczbę 3—13, a X oznacza atom chloru, bromu lub jodu, w postaci stałej lub w postaci roztworu.

Wiadomo, że związki Grignarda wchodzą w reakcję z cząsteczkami, zawierającymi ruchliwy atom wodoru. Metoda oznaczania aktywnego wodoru według Czugaiewa-Cerewitinowa polega nawet na ilościowym przebiegu tej reakcji. I tak np. wiadomo, że magnezohalogenki laktamów można wytworzyć drogą reakcji laktamów z odczynnikami Grignarda, np. z bromkiem butylomagnezowym (Bar-Zakay, Levy i Vofei, J. of Polym., Sci., 5, 965—974 (1967). Tak wytworzone magnezohalogenki laktamów, zawierające znaczną ilość zanieczyszczeń można stosować w anionowej polimeryzacji laktamów tylko ze skrajnie niezadowolającymi rezultatami, gdyż trucizny katalizatorów tworzące się w ubocznej reakcji zanieczyszczeń z odczynnikami Grignarda, stosowanymi do wytwarzania magnezohalogenków laktamów, zakłócając przebieg tej polimeryzacji, wskutek czego staje się ona trudna do kontrolowania i nieodtwarzalna. Tą drogą wytworzone bloki poliamidowe zawierają szkodliwe inkluzje powietrza i mają słabe właściwości mechaniczne.

Podczas badań nad wytwarzaniem magnezohalogenków laktamów, nie wykazujących niedogod-

2

ności wyżej omówionych, stwierdzono, że można otrzymać magnezohalogenki laktamów, świetnie nadające się do stosowania jako katalizatory w anionowej polimeryzacji laktamów, jeżeli przed reakcją z odczynnikiem Grignard'a laktam, stosowany jako substancja wyjściowa do wytwarzania magnezohalogenków laktamów, podda się destylacji azeotropowej w obecności rozpuszczalnika lub mieszaniny rozpuszczalników, także stosowanych dalej w reakcji z odczynnikiem Grignard'a. Obecność rozpuszczalnika lub mieszaniny rozpuszczalników w tej destylacji azeotropowej wywiera działanie oczyszczające laktamy i równocześnie inhibitujące polimeryzację laktamów podczas późniejszego wytwarzania magnezohalogenków laktamów. Laktamy o technicznym stopniu czystości, oczyszczane tylko w znany sposób w kolumnie rektyfikacyjnej, zawierają 0,01—0,5% wagowych wody oraz lotne zasady, które to zanieczyszczenia podczas reakcji z odczynnikiem Grignard'a wchodzą z nim w reakcję uboczną, tworząc trucizny katalizatora, zakłócając anionową polimeryzację laktamów.

Inna niedogodność polega na tym, że zawartość wody w laktamach o technicznym stopniu czystości, oczyszczonych w znany sposób, jest z powodu higroskopijnych właściwości laktamu zmienna a także zmienia się w zależności od warunków i czasu trwania składowania. Jeżeli zatem laktamy nie zostaną poddane destylacji azeotropowej w obecności odpowiedniego rozpuszczalnika stosowanego

w dalszej reakcji, to wytworzone z nich magnezohalogenki będą wykazywać omówione wyżej niekorzystne właściwości.

Sposób wytwarzania magnezohalogenków laktamów o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku, w którym n oznacza liczbę 3—13, a X oznacza atom chloru, bromu lub jodu, przez prowadzoną w obecności rozpuszczalnika reakcję laktamów, zawierających pierścień o 5—15 członach, z halogenkami alkilomagnezowymi, halogenkami fenyloalkilomagnezowymi lub halogenkami fenylo-
magnezowymi, polega według wynalazku na tym, że stosowane jako związki wyjściowe laktamy w obecności węglowodorów aromatycznych i/lub eterów i/lub perchlorowanych węglowodorów poddaje się destylacji azeotropowej, usuwając z laktamu zanieczyszczenia, składające się z wody i lotnych zasad, po czym czysty roztwór laktamu poddaje się w temperaturze 20—150°C reakcji z halogenkami alkilomagnezowymi, halogenkami fenyloalkilomagnezowymi lub halogenkami fenylo-
magnezowymi i otrzymany związek o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, oddziela się w postaci stałej lub w postaci jego roztworu.

W sposobie według wynalazku jako rozpuszczalnik korzystnie stosuje się benzen, toluen, etylobenzen, ksylen, czterochlorek węgla, eter dwubutyłowy lub mieszaniny tych rozpuszczalników, w ilości 20—300% wagowych, korzystnie 50—150% wagowych, w przeliczeniu na laktam, stosowany jako związek wyjściowy. Stosowana ilość rozpuszczalnika zależy od temperatury reakcji. Reakcję w sposobie według wynalazku prowadzi się korzystnie w temperaturze 40—130°C.

Korzystnie postępuje się tak, że 30—60% roztwór technicznego ϵ -kapolaktamu w toluenie odwadnia się przez oddestylowanie azeotropowe tylko około 5% rozpuszczalnika. Następnie w temperaturze poniżej temperatury wrzenia roztworu, stale mieszając, rozpoczyna się reakcję dodając rozpuszcziny w eterze etylowym odczynnik Grignard'a. Ciepło reakcji regulowane prędkością dodawania odczynnika Grignarda powoduje podczas reakcji albo powrót skroplin wprowadzonego wraz z odczynnikiem Grignard'a eteru etylowego, albo oddestylowanie tego eteru. Po zakończeniu reakcji znajdujący się w zawiesinie magnezohalogenek ϵ -kapolaktamu oddziela się w znany sposób.

Podane niżej przykłady I—V objaśniają bliżej sposób według wynalazku.

Przykład porównawczy. (według stanu techniki)

a) Magnezohalogenek kapolaktamu wytwarza się w kolbie 4-szyjnej o objętości 5 litrów, zaopatrzonej w termometr, mieszadło, wkraplacz i chłodnicę (do destylacji lub skraplania zwrotnego). Do kolby wprowadza się 5 moli ϵ -kapolaktamu. Mieszając dodaje się roztwór bromku fenylo-
magnezowego w eterze etylowym. Prędkość dodawania dobiera się tak, aby eter wskutek ciepła reakcji oddestylował, a temperatura reakcji wynosiła 80—85°C. W tej temperaturze oddestylowuje nie tylko eter, lecz także część tworzącego się podczas reakcji benzenu. Po dodaniu około 30% stechiome-

trycznej ilości odczynnika Grignard'a mieszanina krzepnie na stałą masę i tworzy się składający się głównie z oligomerów produkt nierozpuszczalny w kapolaktamie. Przy dalszym dodawaniu odczynnika Grignard'a nie obserwuje się już wydzielania ciepła, co znaczy, że układ nie zawiera już kapolaktamu, że cały kapolaktam został przekształcony w oligomer.

Otrzymany produkt stosuje się jako katalizator do anionowej polimeryzacji laktamu. Produkt wywiera tylko niewielkie działanie katalityczne i nawet przy zastosowaniu wysokich stężeń katalizatora nie zapewnia pełnego przebiegu polimeryzacji laktamu i dającej się przyjąć jakości polimeru.

Opisane doświadczenie powtarza się w ten sam sposób z bromkiem etylomagnezowym, jodkiem metylomagnezowym i chlorkiem butylomagnezowym. W przebiegu reakcji z różnymi związkami Grignard'a i we właściwościach otrzymanych produktów nie stwierdza się żadnych różnic.

b) Próby opisane pod a) powtarza się w temperaturze 120°C. Już po dodaniu około 5% odczynnika Grignard'a reakcja ustaje, a mieszanina reakcyjna krzepnie. Otrzymane produkty dają się porównać z produktami otrzymanymi w punkcie a).

c) Próby opisane w punkcie a) powtarza się w następujący sposób: do kolby wprowadza się 3 mole ϵ -kapolaktamu i 600 ml toluenu. Do tego roztworu dodaje się w temperaturze 80°C 5 moli chlorku butylomagnezowego w eterze etylowym. W temperaturze reakcji z mieszaniny oddestylowuje eter i utworzony w reakcji butan.

Chlorek kapolaktamomagnezowy tworzy się w postaci białej zawiesiny, składającej się z grubo zdyspergowanych cząsteczek. Produkt wyodrębnia się drogą sączenia i suszenia, otrzymując 98—99% wydajności.

W zależności od zanieczyszczeń obecnych w wyjściowym laktamie uzyskuje się podczas anionowej polimeryzacji laktamu różne prędkości reakcji. Przebieg polimeryzacji jest trudny do kontrolowania i do odtworzenia. Poliamid wytworzony z zastosowaniem otrzymanego produktu wykazuje obecność inkluzji powietrza i posiada złe właściwości mechaniczne.

Przykład I. Do aparatury opisanej w przykładzie porównawczym wprowadza się 5 moli ϵ -kapolaktamu i 600 ml toluenu. Po rozpuszczeniu laktamu roztwór odwadnia się przez oddestylowanie azeotropowe kilku % toluenu. Do tak oczyszczonego bezwodnego roztworu laktamu wprowadza się 5 moli chlorku metylomagnezowego w eterze etylowym, utrzymując w kolbie temperaturę 80°C. W temperaturze tej eter i utworzony butan wydzielają się z mieszaniny reakcyjnej. Chlorek kapolaktamomagnezowy wydziela się w postaci białej zawiesiny składającej się z grubo zdyspergowanych cząsteczek. Po zakończeniu reakcji odsącza się go i suszy. Wydajność wynosi 98—99%.

Chlorek ϵ -kapolaktamomagnezowy jest białym proszkiem, który pod działaniem światła zabarwia się na kolor żółtawy i w temperaturze 250°C rozkłada się. Produkt ten można korzystnie stosować jako katalizator do anionowej polimeryzacji laktamu. Stosując ten produkt można odtwarzać prze-

bieg i prędkość reakcji polimeryzacji, a uzyskane bloki poliamidu wykazują doskonałe właściwości.

Przykład II. Postępuje się w sposób opisany w przykładzie I z tą różnicą, że zamiast ϵ -kapolaktamu stosuje się γ -butyrolaktam lub lauryl-laktam w tym samym stężeniu molowym. Odpowiednie magnezohalogenki laktamów powstają w takiej samej postaci i z taką samą wydajnością, jak produkt z przykładu I.

Przykład III. Postępuje się w sposób opisany w przykładzie I, lecz stosuje inne rozpuszczalniki względnie inne odczynniki Grignard'a. Jako rozpuszczalnik stosuje się benzynę, cykloheksan, benzen, ksylen i etylobenzen, a jako odczynnik Grignard'a bromek fenylomagnezowy, bromek etylo-magnezowy, bromek oktylo-magnezowy, bromek benzylomagnezowy i jodek metylo-magnezowy. Przebieg reakcji i wydajność jest w każdym przypadku taka, jak w przykładzie I, a otrzymane produkty stosowane jako katalizatory w anionowej polimeryzacji laktamu wykazują analogiczne korzystne właściwości.

Przykład IV. Postępuje się w sposób opisany w przykładzie I, II, III, lecz stosuje się temperaturę 40°C, a jako rozpuszczalniki stosuje się benzynę, cykloheksan, eter etylowy, eter butylowy, eter oktylowy, czterowodorofuran, perchloroetylen, benzen, lub czterochlorek węgla. Wyniki prób pokrywają się z wynikami uzyskanymi w przykładzie I, II, III.

Przykład V. Próby opisane w przykładach I, II, III powtarza się w następujący sposób: kaprolaktam rozpuszcza się w 150 ml ksylenu lub etylobenzenu, a reakcję prowadzi się w temperaturze 140°C. Uzyskane wyniki zgadzają się z wynikami z przykładu I, II, III.

Z porównania fragmentów a) i c) przykładu porównawczego oraz przykładów I—V wyraźnie wynika, że rozpuszczalnik stosowany do oczyszczania laktamów w sposobie według wynalazku równocześnie inhibituje polimeryzację laktamów podczas ich przemiany w magnezohalogenki. Z przykładu I

nadto widać, że w celu oczyszczenia kaprolaktamu oddestylowuje się tylko małą ilość rozpuszczalnika (toluenu), i że następne wytwarzanie chlorku kaprolaktamomagnezu prowadzi się w obecności tego samego rozpuszczalnika (toluenu).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania magnezohalogenków laktamów o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym n oznacza liczby 3—13, a X oznacza atom chloru, bromu lub jodu, przez prowadzoną w obecności rozpuszczalnika reakcję laktamów, zawierających pierścieni o 5—15 członach, z halogenkami alkilomagnezowymi, halogenkami fenyloalkilomagnezowymi lub halogenkami fenylo-magnezowymi, **znamienny tym**, że stosowane jako związki wyjściowe laktamy w obecności węglowodorów aromatycznych i/lub eterów i/lub perchlorowanych poddaje się destylacji azeotropowej usuwając z laktamu zanieczyszczenia, składające się z wody i lotnych zasad, po czym czysty roztwór laktamu poddaje się w temperaturze 20—150°C reakcji z halogenkami alkilomagnezowymi, halogenkami fenyloalkilomagnezowymi lub halogenkami fenylo-magnezowymi i otrzymany związek o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, oddziela się w postaci stałej lub w postaci jego roztworu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się benzen, toluen, etylobenzen, ksylen, czterochlorek węgla, eter dwubutyłowy lub mieszaniny tych rozpuszczalników.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że rozpuszczalnik względnie mieszaniny rozpuszczalników w zależności od stosowanej temperatury reakcji wprowadza się w ilości 20—300% wagowych, korzystnie 50—150% wagowych, w przeliczeniu na laktam stosowany jako związek wyjściowy.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze 40—130°C.

