

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU 268 168

K PATENTU

(21) PV 9338-85.2
(22) Přihlášeno 16 12 85
(30) Právo přednosti od 17 12 84 US
(682719)

(40) Zveřejněno 14 03 89
(45) Vydáno 01 10 90

(11)

(13) B2

(51) Int. Cl.⁴
C 08 G 69/18

(72) Autor vynálezu

GABBERT JAMES DELVIN, WILBRAHAM
HEDRICK ROSS MELVIN, ST. LOUIS (US)

(73) Majitel patentu

DSM RIM NYLON VOF, MAASTRICHT (NL)

(54)

Způsob přípravy blokového kopolymeru
polyamidu-6

(57) Způsob přípravy blokového kopolymeru polyamidu-6, při kterém se spolu mísí I) první proud reakčních složek obsahující a) epsilon-kaprolaktam, b) účinné množství iniciátoru polymerace epsilon-kaprolaktamu, kterým je adukt laktamu zvoleného ze souboru zahrnujícího epsilon-kaprolaktam a 2-pyrrolidon a reakčního produktu polyethertrio-
lu o číselné střední molekulové hmotnosti od 2000 do 6000 s dihalogenidem dikarboxylové kyseliny nebo diisokyanátem, a pokud iniciátor neobsahuje 2-oxo-pyrrolidinylové jednotky, rovněž c) 2-pyrrolidon a II) druhý proud reakčních složek obsahující a') epsilon-kaprolaktam a b') epsilon-kaprolaktammagnesiumbromid, jako katalyzátor, přičemž výsledná polymerační směs má teplotu od 70 do 230 °C a obsahuje 2-oxo-1-pyrrolidinylové jednotky v koncentraci od 0,5 do 2 ekvivalentů, vztaženo na ekvivalent iniciátoru polymerace epsilon-kaprolaktamu. Polymerace se při tomto způsobu s výhodou provádí za současného tváření reaktivním vstříkáváním.

Vynález se týká způsobu přípravy blokových kopolymerů polyamidu-6, při němž se dosahuje vyšší rychlosti polymerace.

Obecně je známo, že laktamy a zvláště kaprolaktam, mohou polymerovat zahřátím v přítomnosti vhodného aniontového katalyzátoru polymerace, mezi které patří alkalické kovy a kovy alkalických zemin a takové jejich sloučeniny, které jsou schopné tvořit aktivní iminiovou sůl s laktamem. Nedávno bylo zjištěno, že určité typy aktivovaných kruhových sloučenin, jako jsou sloučeniny obsahující laktamové kruhy připojené k elektrofilním skupinám, jako jsou karbonylové skupiny, jsou schopné iniciovat polymeraci laktamu, jestliže se jich použije ve spojení s takovými aniontovými katalyzátory a že tyto iniciátory mohou být vybrány tak, aby tvořily elastomerní segmenty v kopolymeru polyamidu-6, který je z nich připraven. Polymerační rychlost může být ovlivněna teplotou, při které se reakce provádí a koncentrací iniciátorů a katalyzátorů. I když je rychlost polymerace za použití iniciátoru ve spojení s aniontovým katalyzátorem obvykle vysoká, je žádoucí ji ještě zvýšit, zvláště při přetlačování a reaktivním vstřikování.

Předmětem vynálezu je způsob přípravy blokového kopolymeru polyamidu-6, vyznačující se tím, že se spolu smísí I) první proud reakčních složek obsahující a) epsilon-kaprolaktam, b) účinné množství iniciátoru polymerace epsilon-kaprolaktamu, kterým je adukt laktamu zvoleného ze souboru zahrnujícího epsilon-kaprolaktam a 2-pyrrolidon a reakčního produktu polyethertriolu o číselné střední molekulové hmotnosti od 2000 do 6000 s dihalogenidem dikarboxylové kyseliny nebo diisokyanátem, a pokud iniciátor neobsahuje 2-oxo-1-pyrrolidinyllové jednotky, rovněž c) 2-pyrrolidon a II) druhý proud reakčních složek obsahující a) epsilon-kaprolaktam a b) epsilon-kaprolakrammagnesiumbromid, jako katalyzátor, přičemž výsledná polymerační směs má teplotu od 70 do 230 °C a obsahuje 2-oxo-1-pyrrolidinyllové jednotky v koncentraci od 0,5 do 2 ekvivalentů, vztaženo na ekvivalent iniciátoru polymerace epsilon-kaprolaktamu.

Adukt laktamu, použitý jako iniciátor, obsahuje segmenty, které tvoří elastomerní bloky v kopolymeru polyamidu-6 a zároveň obsahuje též aktivované skupiny iniciující polymeraci epsilon-kaprolaktamu.

Ve vzniklém kopolymeru polyamidu-6 jsou tedy obsaženy "měkké" elastomerní polyetherové segmenty odvozené od iniciátoru a "tvrdé" krystalické segmenty vzniklé adiční polymerací epsilon-kaprolaktamu na iniciátoru. Pokud jsou polyetherové měkké segmenty obsaženy ve výsledném blokovém kopolymeru v množství alespoň 50 % hmotnostních, jsou schopny mu dodat zotavení po namáhání tahem alespoň 50 %. Zotavení po namáhání tahem se měří na zkušebním tělísku z blokového polymeru s obsahem vlhkosti odpovídajícím hodnotě po tváření. Tělísko se protáhne o 50 % počáteční délky (l), udržuje se v tomto stavu 10 minut a pak se tah uvolní. 10 minut po uvolnění se změří opět délka tělíska (l_r).

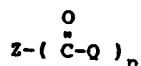
Zotavení (%) po namáhání tahem se stanoví podle vzorce

$$\frac{(1,5 l - l_r) \cdot 100}{0,5 l}$$

Pro dosažení 50 % zotavení musí být sice v blokovém kopolymeru přítomno nejméně 50 % hmotnostních elastomerních segmentů, množství elastomerních segmentů v blokovém kopolymeru polyamidu-6 připraveném způsobem podle vynálezu však není omezeno na nejméně 50 %, protože jak nižší tak i vyšší množství v rozmezí 10 až 90 % hmotnostních také dodávají blokovému kopolymeru zlepšené vlastnosti. Vhodnými polyetherovými hlavními řetězci iniciátorů jsou různé polyalkylenoxidy jako polyethylenoxidy, polypropylenoxidy a poly(tetramethylenoxidy).

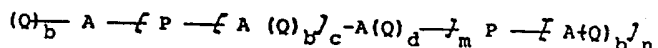
Koncentrace aktivovaných skupin dodaných iniciátorem polymerace laktamu se může měnit v širokém rozmezí. Celkové množství aktivovaných skupin přítomných v polymerační směsi se může měnit změnami funkčnosti a/nebo koncentrace iniciátoru polymerace laktamu přítomného ve směsi. Obecně je funkčnost nebo počet aktivovaných skupin na molekulu iniciátoru polymerace laktamu použitého při přípravě blokového kopolymeru polyamidu nejméně jedna. Výhodně je tento počet nejméně 2 na molekulu, zvláště výhodně od asi 2 do asi 10 na molekulu a ještě výhodněji od asi 3 do asi 7 na molekulu. Jak je známo odborníkům, reakční rychlost bude také záviset na koncentraci katalyzátoru a na dalších parametrech, jako je teplota, při které se reakce provádí.

Výhodný iniciátor polymerace laktamu je znázorněn vzorcem

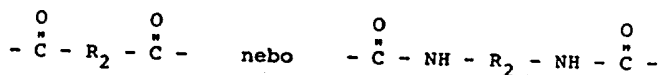


kde Z je vícemocný zbytek o ekvivalenci n v rozmezí od asi 2 do asi 10, který poskytuje polyetherový elastomerní segment kopolymeru polyamidu-6 a Q je zbytek epsilon-kaprolaktamu nebo 2-pyrrolidonu vázaný na karbonyl prostřednictvím atomu dusíku laktamu. Takové iniciátory se výhodně připraví reakcí halogenidu kyseliny vzorce $Z-(\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{X})_n$, kde X znamená chlor nebo brom s laktamovým monomerm.

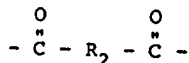
Zvláště výhodný iniciátor polymerace laktamu je reprezentován obecným vzorcem



kde P znamená vícemocný zbytek o ekvivalenci n + 1, který poskytuje polyetherové elastomerní segmenty kopolymeru polyamidu-6 a n je číslo v rozmezí od 1 do 7, kde A znamená vícemocný zbytek o ekvivalenci b + 1 vybraný ze souboru, který zahrnuje skupiny vzorce



kde R₂ představuje uhlovodíkový zbytek o molekulové hmotnosti v rozmezí od asi 28 do asi 300 a Q znamená zbytek epsilon-kaprolaktamu nebo 2-pyrrolidonu, vázaný ke zbytku A prostřednictvím atomu dusíku laktamu, přičemž m je v rozmezí od 0 do 5, c je rovno n-1 a d je rovno b-1 a počet zbytků Q na průměrnou molekulu je v rozmezí od 2 do 10. Zbytek A znázorněný obecným vzorcem



je zvláště výhodný. Výhodnými skupinami ve významu R₂ jsou m-fenylen a p-fenylen.

Tyto výhodné iniciátory polymerace laktamu se výhodně připraví reakcí jednoho ekvivalentu polyethertriolu se dvěma ekvivalenty dihalogenidu dikarboxylové kyseliny se 4 až 20 atomy uhlíku za přítomnosti akceptoru kyseliny a následnou reakcí s laktamem. Poměr ekvivalentů triolu a dihalogenidu dikyseliny může být zvolen větší nebo menší než 1 : 2 a získají se oligomerní iniciátory polymerace laktamu s hlavními řetězci obsahujícími střídavě P a A segmenty. Tak například pro přípravu oligomerního tetrafunkčního halogenidu kyseliny je možno s výhodou použít polyethertriolu a dihalogenidu dikarboxylové kyseliny při poměru ekvivalentů 3 : 5. Jako příklady zvláště výhodných dihalogenidů dikarboxylových kyselin se 4 až 40 atomy uhlíku je možno uvést tereftaloylchlorid a isoftaloylchlorid.

Použije-li se iniciátoru polymerace laktamů pro přípravu blokových kopolymerů polyamidu-6 reakcí s epsilon-kaprolaktamem za přítomnosti vhodného katalyzátoru, výsledný polyamidový polymer obecně zahrnuje iniciátor polymerace laktamu, ke kterému jsou připojeny polyamidové řetězce obsahující opakující se jednotky obecného vzorce $(-CO-Y-NH-)$, kde Y znamená pentamethylenovou skupinu. Polyamidový kopolymer se sice připravuje převážně z epsilon-kaprolaktamu, může se však spolu použít i jiných laktamových monomerů pokud není podstatně omezena rychlost polymerace nebo stupeň polymerace kaprolaktamu. Hmotnostní střední molekulová hmotnost výsledného blokového kopolymeru se může velmi měnit a je výhodně v rozsahu od asi 18000 do asi 100000. Molekulová hmotnost je obecně závislá na molárním poměru monomerního kaprolaktamu a iniciátoru polymerace laktamu. Obvykle se iniciátoru polymerace laktamu používá v množství nejméně asi 0,1 % molárního, vztaženo na celkové molární množství použitého monomerního kaprolaktamu a zvláště výhodně v množství od 0,25 do 1,0 % molárního.

Jako katalyzátoru polymerace laktamů se při způsobu podle vynálezu používá epsilon-kaprolaktammagnesiumbromidu. Katalyzátoru se používá v takovém množství, aby se dosáhlo přijatelné rychlosti polymerace. S výhodou se ho používá v množství od 0,3 do 1,6, zejména od 0,6 do 1,2 % molárního, vztaženo na celkové množství monomerního epsilon-kaprolaktamu. Reakční rychlost je závislá na koncentraci použitého katalyzátoru a na teplotě, při které se reakce provádí.

Pro zvýšení rychlosti polymerace obvykle postačuje, když je v reakční směsi, obsahující epsilon-kaprolaktam, iniciátor polymerace laktamů a katalyzátor polymerace laktamů, přítomno i jen nepatrné množství 2-oxo-1-pyrrolidinylskupin. tyto skupiny mohou být buď obsaženy v použitém iniciátoru nebo se mohou zavádět do polymerační směsi ve formě volného 2-pyrrolidonu spolu s reakčním proudem a), tedy s proudem iniciátoru. Přednostně se 2-oxo-1-pyrrolidinylskupiny zavádějí do polymerační směsi prostřednictvím iniciátoru, s navázanými 2-oxo-1-pyrrolidinylskupinami. Na rozdíl od 2-pyrrolidonu, další deriváty pyrrolidonu jako je N-methyl-2-pyrrolidon a 5-methyl-2-pyrrolidon nevykazují urychlovací účinek.

Urychlující množství 2-oxo-1-pyrrolidinylových sloučenin je obvykle dostatečné pro účely vynálezu. "Urychlující množství" je množství dostatečné ke zvýšení rychlosti polymerace laktamu, které lze vhodně prokázat snížením reakční exothermní doby, jak je uvedeno dále. Výhodně postačuje "urychlující množství" pro celkové snížení exothermní polymerační doby nejméně o 10 % ve srovnání se směsí, která neobsahuje žádné 2-oxo-1-pyrrolidinylové sloučeniny. Výhodně je množství 2-oxo-1-pyrrolidinylových skupin v rozmezí od asi 0,05 ekvivalentů do asi 2 ekvivalentů na ekvivalent iniciátoru laktamu a zvláště výhodně od asi 0,2 do asi 1 ekvivalentu na ekvivalent iniciátoru laktamu.

Reakční rychlost polymerace epsilon-kaprolaktamu se může stanovit z exothermy reakce následující metodou:

Standardní exotherma

Do formy se umístí železo-konstantanový thermočlánek (průměr drátu 0,3 mm) připojený k záznamovému potenciometru. Forma se zahřeje na 130 °C. Směs epsilon-kaprolaktamu, iniciátoru polymerace laktamu a magnesiumlaktamátového katalyzátoru polymerace, s nebo bez 2-oxo-1-pyrrolidinylových skupin, se zahřeje na asi 80 °C a vnese do formy a zaznamenává se teplotní odezva. Teplotní křivka začíná ihned stoupat, k čemuž přispívá jednak teplo formy a jednak počáteční exotherma polymerace laktamu. Než se teplota ustálí, může dojít k dalšímu ostrému zvýšení, o kterém se předpokládá, že je způsobeno krystalizačním teplem a teplem závěrečného stadia polymerace. Polymerace se pokládá za ukončenou při dosažení maxima teploty a počátku jejího poklesu. Hmota úplně ztuhne a výtvarek lze z formy vyjmout. Reakční doba je interval mezi vnesením reakční směsi do formy a dosažením maxima teploty. Celková reakční rychlost je úměrná době růstu teploty.

Při přípravě blokového polyamidového kopolymeru se smísením přivede do reaktivního kontaktu reakční proud a) obsahující epsilon-kaprolaktam a iniciátor polymerace epsilon-kaprolaktamu a reakční proud b) obsahující epsilon-kaprolaktam a kaprolaktam-magnesiumhalogenidový katalyzátor polymerace, při teplotě polymerace, například v rozmezí od asi 70 °C do asi 230 °C, výhodně od asi 90 °C do asi 190 °C, a zvláště výhodně od asi 120 °C do asi 180 °C. Při výhodné přípravě blokového kopolymeru polyamidu-6, se výše popsaná směs ihned vnese do formy, která se udržuje na teplotě polymerace až do zpolymerování epsilon-kaprolaktamu. Zavedením 2-pyrrolidinylové sloučeniny do reakční směsi se obvykle snižuje polymerační doba o nejméně 50 %. Při vhodné volbě acylaktamového iniciátoru, nastavení teploty polymerace a/nebo volbě množství kaprolaktam-magnesiumhalogenidového polymeračního katalyzátoru nebo iniciátoru polymerace laktamu, může být obvykle polymerace epsilon-kaprolaktamu iniciována a dokončena během relativně krátkého časového období, kratšího než 5 minut. Když se však do reakční směsi zavede 2-oxo-1-pyrrolidinylsloučenina, ať již ve formě volného 2-pyrrolidonu nebo ve formě částí nebo všech blokovacích skupin polymeračního iniciátoru, jak bylo uvedeno výše, může se polymerační doba zkrátit na asi 30 až 90 sekund. Vysoké rychlosti polymerace se přitom může dosáhnout při podstatně snížené koncentraci katalyzátorů, což se projeví zlepšením hydrolytické stálosti tvářeného polymeru.

Při přípravě blokových polymerů epsilon-kaprolaktamu může být žádoucí provést polymeraci za přítomnosti jedné nebo více dalších látek, které se obvykle do blokových polyamidových polymerů zavádějí. Těmito látkami mohou být plnidla, změkčovadla, retardéry hoření, stabilizátory, vyztužovací plniva jako jsou skelná vlákna, grafit a minerální hlinky, barviva a pigmenty. Tyto látky mohou být vhodně vneseny do obou reakčních proudů za předpokladu, že nedochází k jejich interakci s iniciátorem nebo katalyzátorem a nezpomalují rychlost polymerace směsi.

Následující příklady podrobněji ilustrují způsob podle vynálezu. Tyto příklady slouží pouze pro ilustraci a nijak vynález, který může být proveden v mnoha variacích a modifikacích, neomezují. Pokud není uvedeno jinak, jsou všechny díly, procenta a poměry, hmotnostní.

P ř í k l a d y 1 a ž 6

Následující příklady dokládají urychlující účinek 2-oxo-1-pyrrolidinylových sloučenin při polymeraci, kterou vzniká blokový kopolymer polyamidu-6, 2-oxo-1-pyrrolidinylové skupiny jsou v tomto případě součástí laktamového iniciátoru.

Iniciátor blokovaný 2-pyrrolidonem nebo epsilon-kaprolaktamem může být obecně připraven následujícím způsobem:

Do čisté, suché nádoby se umístí 2,0 mol polyoxypropylentriolu (molekulová hmotnost 2000). Baňka se propláchne dusíkem a přidá se pak 5,05 mol tereftaloylchloridu. K této směsi se přidá 3500 mililitrů (ml) tetrahydrofuranu a směs se míchá, dokud se triol a chlorid kyseliny nerozpustí. Do druhé nádoby se předloží 6,1 mol triethylaminu a 900 ml tetrahydrofuranu. Tento roztok se pomalu přidává k výše uvedené směsi triolu, chloridu kyseliny a tetrahydrofuranu během 30 až 60 minut, přičemž se teplota výsledné exothermní reakce udržuje pod 50 °C. Po ukončení přidávání se směs míchá 3 hodiny při teplotě místnosti.

Do třetí baňky se umístí 4,26 mol 2-pyrrolidonu nebo epsilon-kaprolaktamu (podle toho, má-li být připraven acylkaprolaktamový nebo acylpyrrolidonový iniciátor), 4,1 mol triethylaminu a 1000 ml tetrahydrofuranu. Tento roztok se přidá během 30 až 60 minut k výše uvedené reakční směsi. Po ukončení přidávání se směs zahřívá a refluxuje

60 minut. Směs se pak ochladí asi na 30 °C a přidá se 100 gramů Flectolu H (antioxidant). Směs se zfiltruje přes Büchnerovu nálevku a filtrační koláč se promyje tetrahydrofuranem. Tetrahydrofuran se ze spojených filtrátů a promývacích louhů oddestiluje. Zbýlý tetrahydrofuran se odstraní za sníženého tlaku až do koncové hodnoty tlaku 135 Pa při 90 °C. Finálním produktem je kapalina, která se ochladí na 35 °C a umístí do zásobníku.

V příkladech 1 až 6 se do 500 ml baňky umístí 245 g kaprolaktamu a množství acylpyrrolidonového a/nebo kaprolaktamového iniciátoru uvedené v tabulce 1. Výsledná směs se vysuší oddestilováním 25 ml kaprolaktamu při vakuu nižším než 133 Pa.

Příklad číslo	množství acyllaktamu (g)		obsah acyllaktamových skupin (%)	
	acyl pyrrolidon	acyl kaprolaktam	skupiny acyl- pyrrolidonu	skupiny kaprolaktamu
1 a 2	0	180	0	100
3 a 4	90	90	50	50
5 a 6	180	0	100	0

První roztok katalyzátoru (A) se připraví tak, že se přidá 157 g, 1,05 molárního roztoku kaprolaktammagnesiumbromidu (zahřátého na 125 °C) v kaprolaktamu do 2000 ml baňky obsahující 868 g bezvodého roztaveného kaprolaktamu. Roztok katalyzátoru se odplyní za vakua a udržuje při 100 °C před použitím. Výsledný roztok katalyzátoru A obsahuje 0,16 mol kaprolaktammagnesiumbromidu na kg roztoku katalyzátoru.

Druhý roztok katalyzátoru (B) se připraví podobným způsobem za použití 78 g, 1,05 molárního roztoku kaprolaktammagnesiumbromidu v kaprolaktamu a 947 g bezvodého roztaveného kaprolaktamu. Výsledný roztok katalyzátoru B obsahuje 0,08 mol katalyzátoru na kg roztoku katalyzátoru. Roztoky katalyzátorů A a B se rozdělí na 200 ml podíly, kterých se používá v dále uvedených příkladech pro přípravu blokových kopolymerů polyamidu-6 reaktivním vstříkáním. Použité roztoky katalyzátoru a výsledné hodnoty obsahu katalyzátoru v 1 molárních použité v jednotlivých příkladech jsou uvedeny v tabulce 2

T a b u l k a 2

příklad č.	roztok katalyzátoru	obsah katalyzátoru (mol %) ^a
1	A	1,2
2	B	0,6
3	A	1,2
4	B	0,6
5	A	1,2
6	B	0,6

^a obsah katalyzátoru použitého ve formě roztoku pro přípravu blokového polyamidového polymeru je ve všech příkladech vztažen na celkové množství použitého kaprolaktamu.

Polymerace na blokové polyamidové kopolymery se ve všech příkladech provádí nástřikem 200 ml odpovídajícího reakčního proudu obsahujícího acyllaktamový iniciátor a 200 ml odpovídajícího roztoku katalyzátoru do formy o rozměrech 200 x 200 x 3,2 mm. Jak acyllaktamový reakční proud, tak roztok katalyzátoru se před zavedením do formy zahřeje na asi 80 °C a forma se přehřeje na asi 130 °C. V každém případě se proudy čerpají do formy v objemovém poměru 1 : 1 přes statický mixer Kenics 1/4" (60 mm) za použití dvou zubových čerpadel Zenith č. 5 při frekvenci otáčení 200 min⁻¹.

Vliv acylpyrrolidonového iniciátoru na urychlení polymerace epsilon-kaprolaktamu posuzovaný podle doby ztuhnutí pryskyřice a doby reakční exothermy a vlastnosti získaného blokového polyamidového kopolymeru jsou uvedeny dále v tabulce 3:

mez pevnosti v tahu	ASTM D1703 (MPa)
tažnost	ASTM D638 (%)
modul pružnosti v ohybu	ASTM D790 (MPa)
vrubová houževnatost	
Izod	ASTM D256 (J.m^{-1})

T a b u l k a 3

př. č.	dobu ztuhnutí-b (s)	exothermní dobu (s)	pevnost v tahu (MPa)	tažnost (%)	modul pružnosti v ohybu (MPa)	vrubová houževnatost Izod (J.m ⁻¹)
1	87	94	48,0	223	1530,7	677,9
2	118	142	47,1	185	1489,3	432,4
3	68	80	45,9	224	1385,9	571,2
4	91	113	50,4	231	1482,4	608,5
5	58	73	47,9	198	1503	619,2
6	91	124	53,8	260	1434	480,4

b doba za kterou polymer ztuhne

Příklady 7 až 11

Následující příklady ilustrují urychlovací účinek 2-pyrrolidonu na polymeraci epsilon-kaprolaktamového monomeru při syntéze blokového polyamidového kopolymeru.

Acylaktamovým iniciátorem použitým v příkladech jejichž úkolem je demonstrovat u rychlovací vliv 2-pyrrolidonu, je epsilon-kaprolaktamem blokovaný iniciátor z příkladu 1 a 2.

Roztok acylaktamového iniciátoru v epsilon-kaprolaktamu se připraví tak, že se do 500 ml baňky s kulatým dnem opatřené míchadlem, thermočlánkem, topným pláštěm, přívodem dusíku a destilační hlavou, vnese 67 g acylaktamového iniciátoru, 108 g kaprolaktamu a 2,5 ml 4 % vodného roztoku octanu měďnatého. Směs se vysuší oddestilováním 25 ml látky za vakua. Směs se ochladí na 85 °C a udržuje před použitím pod vakuem. Množství 2-pyrrolidonu přidané ke každé směsi v příkladech 7 až 11 je uvedeno dále v tabulce 4.

V každém příkladě 7 až 11 se roztok katalyzátoru připravuje tak, že se do dvoulitrové baňky s kulatým dnem se stejným vybavením, jak je uvedeno výše, předloží 809 g kaprolaktamových vloček. Kaprolaktam se vysuší oddestilováním 25 ml z této dávky za vakua při 125 °C. V suchém kaprolaktamu se rozpustí 216 g práškového koncentráту kaprolaktammagnesiumbromidového katalyzátoru (reakční produkt ethylmagnesiumbromidu a kaprolaktamu o koncentraci 1,05 mol katalyzátoru na kg koncentráту) na roztok o koncentraci 0,23 mol/kg.

Polymerace se provádějí reaktivním vstřikováním. Roztok acylaktamového iniciátoru a roztok katalyzátoru v objemovém poměru 1 : 1 se čerpají dvěma zubovými čerpadly Zenith č. 5 při otáčkách 200 min⁻¹ přes statický mixer Kenics do formy potažené teflonem s přívodním kanálkem ve dně. Rozměry formy jsou 200 x 200 x 3,2 mm. Forma se předem zahřeje na 130 °C.

Množství katalyzátoru, 2-pyrrolidonu a obsah acylkaprolaktamových skupin (% mol) přítomných v reakční směsi v každém příkladě jsou uvedena v tabulce 4.

Tabulka 4

příklad č.	obsah katalyzátoru (% mol) ^x	pyrrolidon			poměr katalyzátor/ pyrrolidon
		množství (g)	obsah vztažený (% mol) ^x na acylaktamové skupiny (% mol) ^{xx}	obsah vztažený na acylaktamové skupiny (% mol) ^{xx}	
7	1,65	0	0	0	---
8	1,65	0,73	0,41	35	4/1
9	1,65	1,45	0,825	70	2/1
10	1,65	2,12	1,24	105	4/3
11	1,65	2,90	1,65	140	1/1

^x % mol jsou vztažena na kaprolaktam

^{xx} obsah pyrrolidonu (% mol) vztažený na ekvivalent acylaktamu.

Shora uvedenými postupy se u výsledných tvářených výrobků z blokových polyamidových kopolymerů získaných v jednotlivých příkladech určují různé fyzikální vlastnosti. Výsledky těchto testů jsou uvedeny v tabulce 5 společně s exothermní dobou a dobou ztuhnutí, která byla měřena jako doba potřebná pro ztrátu penetrace.

T a b u l k a 5

př. č.	reaktivita		pevnost v tahu		tažnost	modul pružnosti v ohybu	vrubová houževnatost Izod
	doba ztuhnutí (s)	exothermní doba (s)	(MPa)	(%)	(MPa)	(J.m ⁻¹)	
7	82	105	49,7	213	1523,8	683,3	
8	73	80	53,8	246	1579,0	469,7	
9	55	66	49,0	216	1654,8	464,4	
10	55	72	53,3	260	1606,5	533,8	
11	60	65	52,4	223	1572,1	459,1	

CS 268168 B2

Příklady 12 - 14

Následující příklady ilustrují použití 2-pyrrolidonu pro přípravu blokového polyamidového kopolymeru za účelem snížení množství katalyzátoru bez poklesu rychlosti polymerace ϵ -kaprolaktamu.

Acyllaktamový iniciátor ve formě roztoku a roztok katalyzátoru byly připraveny postupem podle příkladů 7-11. Množství přidaného 2-pyrrolidonu k roztoku iniciátoru a množství koncentráту katalyzátoru a kaprolaktamu použitá pro přípravu roztoku katalyzátoru jsou uvedena dále v tabulce 6.

T a b u l k a 6

Koncentrace kaprolaktammagnesiumbromidu a 2-pyrrolidonu

př. č.	g suchého kaprolaktamu	roztok katalyzátoru g koncentráту katalyzátoru ^a	mol. % katalyzátoru ^x	směs acyllaktamu g přidáno 2-pyrrolidonu	mol. % koncentrace ^x
12	157	43	1,67	0	0
13	170	30	1,16	2	0,89
14	178	22	0,80	1,45	0,64

^x vztaženo na kaprolaktam^a 1,05 molární roztok brommagnesiumkaprolaktamu v kaprolaktamu

Polymerace byla provedena reaktivním vstřikováním popsaným v příkladech 7-11.

Vlastnosti materiálu byly stanoveny dříve uvedenými postupy a jsou shrnuty v tabulce 7.

Porovnání příkladů 12 a 13 dokazuje, že příklad 13 s 2-pyrrolidonem vykazuje o 26 % vyšší reaktivitu (26 % zkrácení exothermního času) při snížení množství katalyzátoru o 31 %. Porovnání příkladů 6 a 8 dokazuje, že příklad 8 vykazuje o 14 % vyšší reaktivitu (14 % zkrácení reakčního exothermního času) při 50 % snížení množství katalyzátoru za přítomnosti 2-pyrrolidonu.

Tabulka 7

př. č.	reaktivita dobu ztuhnutí (s)	exothermní doba (s)	mez pevností v tahu (MPa)	tažnost (%)	modul pružnosti v ohybu (MPa)	vrubová houževnatost Izod (J.m ⁻¹)
12	85	108	54,7	267	1578,0	597,8
13	68	80	52,4	255	1723,8	784,7
14	72	93	58,1	272	1634,1	790,0

Příklady 15 až 18

Příklady 15 až 18 dokládají přípravu blokových polyamidových kopolymerů z isokyanátového prekurzoru iniciátoru.

V každém případě se roztok isokyanátového prekurzoru iniciátoru připraví tak, že se do 500 ml baňky opatřené míchadlem, thermočlánkem, přívodem dusíku, destilační hlavou a topným pláštěm umístí 50 g polyoxypropylentriolu u terminovaného polyoxyethylen-skupinami (molekulová hmotnost asi 5000) a 179 g kaprolaktamu. Směs se vysuší oddestilováním 25 ml látky za vakua. Směs se ochladí na 100 °C a přidají se 3 ml toluendiisokyanátu. Množství 2-pyrrolidonu přidané ke každé konkrétní směsi je uvedeno v tabulce 8.

Tabulka 8

příklad číslo	množství přidaného pyrrolidonu (ml)	obsah pyrrolidonu (% mol) ^x	obsah pyrrolidonu (% mol) ^{xx}
15	0	0	0
16	0,4	0,3	25
17	0,8	0,6	50
18	1,6	1,2	100

^x % mol vztaženo na monomerní kaprolaktam

^{xx} % mol vztaženo na ekvivalenty isokyanátového předpolymeru.

Připraví se 0,5 molární roztok kaprolaktammagnesiumbromidového katalyzátoru tak, že se do 500 ml baňky vnese 142 g 1,05 molárního roztoku kaprolaktammagnesiumbromidu v kaprolaktamu a 158 g bezvodého kaprolaktamu. Před použitím se roztok udržuje při 100 °C. Při polymeraci se spolu s každým z výše uvedených roztoků isokyanátových prekurzorů používá 45 ml tohoto roztoku katalyzátoru. Koncentrace katalyzátoru je 1,2 % mol, vztaženo na monomerní kaprolaktam.

Polymerační reakce se v každém případě provádí přidáním 45 ml roztoku katalyzátoru k isokyanátovým roztokům při 80 °C. Směs se míchá 30 sekund a nalije do předehřáté (130 °C) formy o rozměrech 25 cm x 28 cm x 0,32 cm (vertikální forma).

Výsledná exothermní doba stanovená výše uvedeným způsobem je uvedena pro každý příklad v tabulce 9.

Tabulka 9

příklad číslo	mol.% 2-pyrrolidonu ^x	exothermní doba (sekundy)
15	0	2970
16	0,3	2620
17	0,6	2220
18	1,2	1835

^x vztaženo na kaprolaktam

Jak je zřejmé z tabulky 9 reakční doba (exothermní doba) byla snížena o 12 až 38 procent při použití 2-pyrrolidonu při modifikaci reakce.

T a b u l k a 10

příklad číslo	mol.% pyrrolidonu	mez pevnosti v tahu (MPa)	tažnost (%)	vázová houževnatost Izod (J.m^{-1})
15	0	47,9	170	592,5
16	0,3	54,5	279	731,3
17	0,6	53,0	309	683,3
18	1,2	53,4	317	587,2

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob přípravy blokového kopolymeru polyamidu-6, vyznačující se tím, že se spolu mísí I) první proud reakčních složek obsahujících a) epsilon-kaprolaktam, b) účinné množství iniciátoru polymerace epsilon-kaprolaktamu, kterým je adukt laktamu zvoleného ze souboru zahrnujícího epsilon-kaprolaktam a 2-pyrrolidon a reakčního produktu polyethertriolu o číselné střední molekulové hmotnosti od 2000 do 6000 s dihalogenidem dikarboxylové kyseliny nebo diisokyanátem, a pokud iniciátor neobsahuje 2-oxo-1-pyrrolidinylové jednotky, rovněž c) 2-pyrrolidon a II) druhý proud reakčních složek obsahující a') epsilon-kaprolaktam a b') epsilon-kaprolaktammagnesiumbromid, jako katalyzátor, přičemž výsledná polymerační směs má teplotu od 70 do 230 °C a obsahuje 2-oxo-1-pyrrolidinylové jednotky v koncentraci od 0,5 do 2 ekvivalentů, vztaženo na ekvivalent iniciátoru polymerace epsilon-kaprolaktamu.