

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

52060

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 07.II.1963 (P 100 694)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 8. X. 1966

Kl.

39 ^{65, 20/12} ~~40~~

MKP

C 08

^{20/12}

UKD

BIBLIOTEKA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Współtwórcy wynalazku: Frigyes Geleji, Alfred Szafuer

Właściciel patentu: Müanyagipari Kutató Intezet, Budapeszt (Węgry)

Sposób polimeryzacji Σ -aminokaprolaktamu

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania polikaprolaktamu nadającego się do wytwarzania włókien tekstylnych.

Wiadomo, że ϵ -kaprolaktam jest związkiem dającym się polimeryzować. Dla celów przemysłowych polimeryzację prowadzi się na ogół w obecności wody albo katalizatorów, które są zdolne do oddawania wody w temperaturze 250 °C. Szybkość polimeryzacji jest proporcjonalna do ilości wody, względnie do ilości katalizatora zdolnego do oddawania wody, jednak nawet w przypadku najszybszej polimeryzacji, potrzeba 10—16 godzin, w celu osiągnięcia chemicznego stanu równowagi. Katalizator w ilości przekraczającej 5% wagowych nie przyspiesza już wcale polimeryzacji. Oprócz tego, jeżeli jako katalizator stosuje się adypinian sześciometylenodwumaminy, to w ilości powyżej 5% wagowych powoduje on tworzenie się mieszaniny kopoliamidu którego poszczególne właściwości na przykład temperatura topnienia są gorsze aniżeli właściwości czystego polikaproamidu.

Na podstawie wcześniejszych wyników badań (Mitteilungen der Abteilung für chemische Wissenschaften der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, tom 14, m. 3, str. 267) stwierdzono, że do katalizowania polimeryzacji kaprolaktamu można z powodzeniem stosować kwas ortofosforowy. Jak udowodniono, kwas ortofosforowy działa w tej reakcji nie tylko jako katalizator lecz również powoduje przerywanie łańcucha. W celu otrzymania polimeru

2

najbardziej nadającego się do tworzenia włókien trzeba było zastosować 1/100—1/200 mola kwasu ortofosforowego na 1 mol kaprolaktamu. Dzięki tej ilości możliwe było przeprowadzenie polimeryzacji w czasie 8—10 godzin, co jest dobrym wynikiem, jeżeli ten czas porówna się z czasem, który w przypadku stosowania wody albo katalizatorów oddających wodę wynosi około 18—24 godzin, przy przeprowadzaniu procesu polimeryzacji w skali technicznej.

Na podstawie nowych badań stwierdzono, że można skrócić czas polimeryzacji, jeżeli proces polimeryzacji poprowadzi się w obecności związków — katalizatorów o wzorze 1, w którym S oznacza anion kwasu nieorganicznego, zaś n oznacza liczbę odpowiadającą zasadowości kwasu, które otrzymuje się z kaprolaktamu i wielozasadowych kwasów nieorganicznych. W celu wytworzenia tego katalizatora korzystne jest rozpuszczenie kaprolaktamu i doprowadzenie go do reakcji z kwasem. Do wytwarzania katalizatora można korzystnie stosować jeden lub więcej z następujących nieorganicznych wielozasadowych kwasów: kwas ortofosforowy, kwas pirofosforowy, kwas ortoarsenowy, kwas piroarsenowy, kwas metaarsenowy, kwas orto- i (lub) piroborowy. Katalityczna aktywność tych kwasów zmniejsza się w podanej kolejności. Otrzymanymi związkami katalitycznymi są związki kwasu ortofosforowego z kaprolaktanem, związek kwasu pirofosforowego z kaprolaktanem, związek kwasu orto-

borowego z kaprolaktamem, lub związek kwasu piroborowego z kaprolaktamem. Korzystne jest otrzymywanie tego katalizatora zachowując stosunek kaprolaktamu do kwasu 1:1—3:1, korzystnie 2:1. Na ciężar cząsteczkowy i wskutek tego na właściwości wytwarzanych nici można wpływać ilością stosowanego katalizatora, gdyż zwiększanie ilości katalizatora powoduje zmniejszenie ciężaru cząsteczkowego.

Przy zastosowaniu sposobu według wynalazku, można zmniejszyć ilość stosowanego do polimeryzacji kwasu, ponieważ mniejsza ilość katalizatora działa tak samo, jak na przykład stosowany w większych ilościach czysty kwas fosforowy. Katalizator wytworzony z kaprolaktamu i kwasu jest bardziej aktywny, może więc być stosowany w mniejszej ilości, wskutek czego kaprolaktam wytworzony przy użyciu tego katalizatora zawiera mniejszą ilość kwasów nieorganicznych a więc i mniejszą zawartość popiołu. Z tego względu kaprolaktam ten nadaje się do wytwarzania włókien tekstylnych.

Proces polimeryzacji przy zastosowaniu opisanego wyżej katalizatora prowadzi się w sposób w zasadzie znany. Sproszkowany monomer kaprolaktamu topi się, dodaje katalizator i masę reakcyjną polimeryzuje się w temperaturze 170—260 °C.

Przykład I. W 250 ml benzenu rozpuszcza się 120 g kaprolaktamu i dodaje się 115 g 85 procentowego kwasu ortofosforowego. Mieszaninę ogrzewa się do wrzenia w ciągu 1/2 godziny, pod chłodnicą zwrotną, po czym oddziela się górną warstwę zawierającą benzen. Po ochłodzeniu z dolnej warstwy wykrystalizowuje związek kaprolaktamu z kwasem ortofosforowym o wzorze 2, który można bezpośrednio stosować jako katalizator w procesie polimeryzacji. W tym celu katalizator rozpuszcza się w wodzie i otrzymany w ten sposób roztwór o stosunku molowym 0,003 katalizatora na 1 mol kaprolaktamu wkrapla się podczas mieszania do stopu kaprolaktamu, ogrzanego do temperatury 150 °C. Mieszaninę reakcyjną miesza się przez 20 minut, po czym wprowadza do reaktora ogrzanego do temperatury 250 °C, w którym mieszaninę katalizatora z kaprolaktamem polimeryzuje się przez 8 godzin. Z otrzymanego spolimeryzowanego stopu można wytwarzać włókna poliamidowe nadające się do przedzenia. Lepkość względna otrzymanego polimeru wynosi 2,2, zaś zawartość popiołu 0,06%.

Przykład II. W 250 ml benzenu rozpuszcza się 120 g kaprolaktamu i dodaje 178 g 100 procentowego kwasu pirofosforowego. Mieszaninę poddaje się obróbce jak w przykładzie I, dzięki czemu uzyskuje się związek kaprolaktamu z kwasem o wzorze 3, który to związek można bezpośrednio stosować jako katalizator. Polimeryzację prowadzi się jak w przykładzie I.

Przykład III. W 250 ml benzenu rozpuszcza się 120 g kaprolaktamu i dodaje 152 g półwodzianu kwasu ortoarsenowego. Mieszaninę poddaje się obróbce jak w przykładzie I i otrzymuje się związek kaprolaktamu z kwasem ortoarsenowym o wzorze 4, który można bezpośrednio stosować jako katalizator. Polimeryzację prowadzi się jak w przykładzie I.

Przykład IV. W 250 ml benzenu rozpuszcza

się 120 g kaprolaktamu i dodaje 500 g 50 procentowego wodnego roztworu kwasu piroarsenowego. Mieszaninę poddaje się obróbce jak w przykładzie I i w ten sposób otrzymuje się krystaliczny związek kaprolaktamu z kwasem piroarsenowym o wzorze 5, który można bezpośrednio stosować jako katalizator. Polimeryzację prowadzi się jak w przykładzie I.

Przykład V. W 250 ml benzenu rozpuszcza się 120 g kaprolaktamu i dodaje 50 procentowy wodny roztwór kwasu metaarsenowego. Mieszaninę poddaje się obróbce jak w przykładzie I i w ten sposób otrzymuje się krystaliczny związek kaprolaktamu z kwasem metaarsenowym o wzorze 6, który można bezpośrednio stosować jako katalizator do polimeryzacji kaprolaktamu. Polimeryzację prowadzi się jak w przykładzie I.

Przykład VI. W 250 ml benzenu rozpuszcza się 120 g kaprolaktamu i dodaje 100 g 62 procentowego roztworu kwasu ortoborowego. Mieszaninę poddaje się obróbce jak w przykładzie I i w ten sposób otrzymuje się krystaliczny związek kaprolaktamu z kwasem ortoborowym o wzorze 7, który można bezpośrednio stosować jako katalizator do polimeryzacji kaprolaktamu.

Przykład VII. W 250 ml benzenu rozpuszcza się 120 g kaprolaktamu i dodaje 200 g 78 procentowego wodnego roztworu kwasu piroborowego. Mieszaninę poddaje się obróbce jak w przykładzie I i otrzymuje się krystaliczny związek kaprolaktamu z kwasem piroborowym o wzorze 8, który można bezpośrednio stosować jako katalizator do polimeryzacji kaprolaktamu. Polimeryzację prowadzi się jak w przykładzie I.

Przykład VIII. Do 12 litrów 85 procentowego roztworu kwasu ortofosforowego dodaje się 55 kg 44 procentowego wodnego roztworu kaprolaktamu, po czym mieszaninę miesza się na zimno w ciągu 1/2 godziny. Wodny roztwór zawiera sól kaprolaktamu z kwasem ortofosforowym o wzorze 1, 60 ml tego roztworu dodaje się do 7 kg kaprolaktamu. W celu równomiernego rozprowadzenia katalizatora w kaprolaktamie, miesza się kaprolaktam z katalizatorem w ciągu 20 minut w temperaturze 150 °C.

W celu przeprowadzenia właściwej polimeryzacji, mieszaninę wprowadza się do pracującego w sposób ciągły reaktora i polimeryzuje przez 8 godzin w temperaturze 250 °C. Z gotowego stopu polimeru można wytwarzać bezpośrednio włókna polikaproamidowe, nadające się do stosowania w przemyśle tekstylnym. Właściwości fizyczne tych włókien są równie dobre albo nawet lepsze od właściwości włókien polikaproamidowych wytworzonych przy użyciu innych katalizatorów polimeryzacji.

Przykład IX. 32 g kwasu pirofosforowego rozpuszcza się w 55 kg 44 procentowego wodnego roztworu kaprolaktamu. Polimeryzację prowadzi się jak opisano w przykładzie VIII. Polikaproamidowe włókna wytworzone z polimeru są także bardzo dobrej jakości.

Przykład X. 27 kg półwodzianu kwasu ortoarsenowego rozpuszcza się w 55 kg 44 procentowego wodnego roztworu kaprolaktamu. Dalej postępuje się jak w przykładzie VIII, otrzymując włókna polikaproamidowe o bardzo dobrej jakości.

Przykład XI. 24,5 kg kwasu piroarsenowego rozpuszcza się w 55 kg 44 procentowego wodnego roztworu kaprolaktamu. Dalej postępuje się jak w przykładzie VIII i otrzymuje się włókna polikaproamidowe o bardzo dobrej jakości.

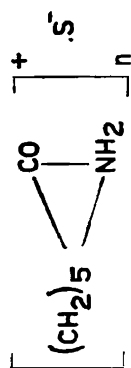
Przykład XII. 22 kg kwasu metaarsenowego rozpuszcza się w 55 kg 44 procentowego wodnego roztworu kaprolaktamu. Dalej postępuje się jak w przykładzie VIII i otrzymuje włókna polikaproamidowe o bardzo dobrej jakości,

Przykład XIII. 11 kg kwasu ortoborowego rozpuszcza się w 55 kg 44 procentowego wodnego roztworu kaprolaktamu. Dalej postępuje się jak w przykładzie VIII, przy czym otrzymuje się włókna polikaproamidowe o bardzo dobrej jakości.

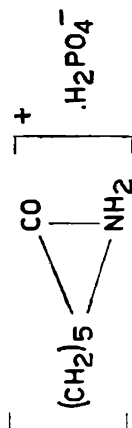
Przykład XIV. 28 kg kwasu piroborowego rozpuszcza się w 55 kg 44 procentowego wodnego roztworu kaprolaktamu. Dalej postępuje się jak w przykładzie VIII, przy czym otrzymuje się włókna polikaproamidowe o bardzo dobrej jakości.

Zastrzeżenia patenłowe

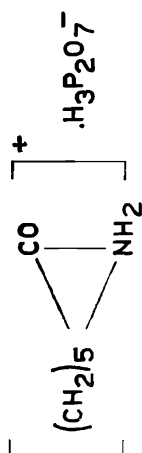
1. Sposób polimeryzacji ϵ -kaprolaktamu przez stopienie sproszkowanego monomeru kaprolaktamu, dodanie katalizatora i polimeryzację stopu zawierającego katalizator w temperaturze 170 °C—260 °C, znamienny tym, że polimeryzację prowadzi się w obecności związków — katalizatorów o wzorze 1, w którym S oznacza liczbę odpowiadającą zasadowości kwasu wytworzonych z kaprolaktamu i wielozasadowych kwasów nieorganicznych.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się katalizator wytworzony przez reakcję rozpuszczonego kaprolaktamu z kwasem, przy czym stosunek molowy kaprolaktamu do kwasu wynosi 1 : 1 — 3 : 1, korzystnie 2 : 1.



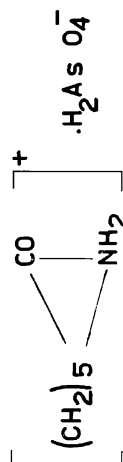
WZÓR 1



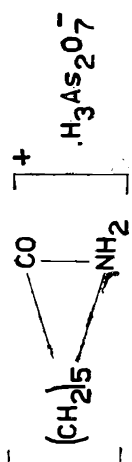
WZÓR 2



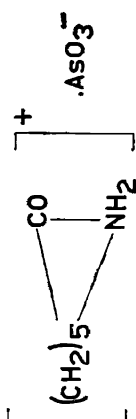
WZÓR 3



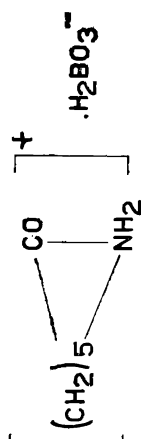
WZÓR 4



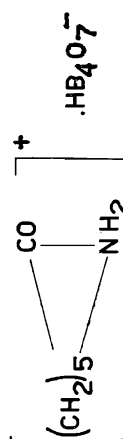
WZÓR 5



WZÓR 6



WZÓR 7



WZÓR 8