



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

226091

(11)

(B1)

(61)

- (23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 30 04 82
(21) PV 3115-82

(40) Zveřejněno 29 07 83

(45) Vydáno 01 06 86

(51) Int. Cl.³
C 08 G 69/20

(75)

Autor vynálezu

ŠTĚRBÁČEK ZDENĚK ing. CSc.,
VOTRUBEC JAROSLAV ing.,
ČERNÝ MILOSLAV ing., NERATOVICE,
KUBÁNEK VLADIMÍR doc. ing. CSc., KRALUPY NAD VLTAVOU

(54) Způsob výroby polykaprolaktamu

Vynález se týká způsobu výroby polykaprolaktanu, popřípadě jeho kopolymerů, aniontovou aktivovanou polymerací.

Sledovanou vlastností aniontového polykaprolaktamu je nízký obsah vodouextrahovatelných podílů a stálost polymeračního stupně při tepelném namáhání polymeru. Aniontovým způsobem připravený polykaprolaktam je předmětem řady vynálezů. Například podle čs. A. O. 156 783 používajícího jako aktivátor fenyl-izokyanát se získá polymer, který však dle ČSN 01 4265 nedosahuje lepší třídy kvality než ve třetí třídě přesnosti a má nevyhovující tepelnou stálost. Polymer připravený dle čs. A. O. 157 874 za použití N-acetylkaprolaktamu jako aktivátoru vykazuje rovněž významný pokles polymeračního stupně po zahřátí. Postupem dle brit. patentu č. 944 307, kde jako aktivátor se používá dietylkarbonát, se získá sice kvalitní polymer, který se však pro nižší polymerační stupeň rovnovážného polymeru obtížně granuluje.

Výše uvedené nedostatky odstraňuje způsob výroby polykaprolaktamu popřípadě jeho kopolymerů aniontovou aktivovanou polymerací, při které se používá běžných iniciátorů alkalické polymerace, jako jsou hydroxid sodný, kovový sodík, Synhydrid (což je bis-2-[metoxyetoxi]-dihydridohlinitan sodný), jehož podstata spočívá v tom, že při výrobě se použije směsný aktivátor N-acetyl-

kaprolaktam s dietylkarbonátem v molárním poměru 1 : 1 až 1 : 2, nejvýhodněji 1 : 1,5. Přitom molární poměr iniciátoru ku směsnému aktivátoru se pohybuje v rozmezí 1 : 4 až 1 : 5.

Příklady provedení

Pro ilustraci a možnost porovnání jsou v příkladech popsány i postupy používající jednoduché aktivátory. Výsledky jsou shrnuty v tabulce I. Příklad 4 je postup dle vynálezu.

Příklad 1

Do kotle opatřeného míchadlem se naváží 150 kg monomeru 6-kaprolaktamu a přidá 0,01 molů aktivátoru trimeru fenylizokyanátu. Směs se důkladně promíchá a dává se čerpadlem v množství 33 kg/h do směšovací nádoby, kam se přidává 70 % toluenový roztok Synhydridu (iniciátoru) rychlostí 0,169 kg/h. Promíchaná směs reaguje kontinuálně po dobu 6 až 15 minut ve dvoušnekovém reaktoru při teplotě 493,2 až 513,2 K. Po extruzi se získá rovnovážný polymer s obsahem vodouextrahovatelných podílů 7,7 % hmotn. a viskozitním polymeračním stupněm 180. Následuje dopolymerace v bubnovém reaktoru při průtoku dusíku 13,4 l/h, kg a teplotě 438,2 až 451,2 K po dobu 4,75 h. Výsledný polymer má střední viskozitní polymerační stupeň 210 a vodouextrahovatel-

ný podíl 2,84 % hmotn. Tento polymer je podroben zahřívání na 533,2 K po dobu 10 minut (simulace procesu vstřikování) a po skončení tohoto tepelného namáhání má obsah vodouextrahovatelných podílů 3,9 % hmotn. a střední polymerační stupeň 156.

Příklad 2

Způsob výroby polymeru jako v příkladu 1 s tím, že dávkované jednorázové množství aktivátoru N-acetylkaprolaktamu je 1,82 kg a dávka Synhydridu 0,169 kg/h. Získané produkty a meziprodukty mají tyto vlastnosti:

rovnovážný polymer

- obsah vodouextrahovatelných podílů (VEP) 6,9 % hmotn.
- střední polymerační stupeň 173

dopolymerovaný polymer (po 5,5 h)

- obsah VEP 4,6 % hmotn.
- střední polymerační stupeň 188

tepelně namáhaný polymer

- obsah VEP 4,2 % hmotn.
- střední polymerační stupeň 153

Příklad 3

Způsob jako v příkladu 1 s tím, že k monomeru se přidá 1,137 kg aktivátoru dietylkarbonátu. Do směšovací nádoby se dává kontinuelně 0,211 kg/h 70 % roztok iniciátoru. Rovnovážný polymer má tyto vlastnosti: obsah VEP 9,7 % hmotn., střední viskozitní polymerační stupeň 132. Po tepelné depolymeraci při 448,2 K po dobu 2,5 h se získá polymer s obsahem VEP 1,9 % hmotn. a středním polymeračním stupněm 173. Po simulovaném namáhání dalším přetavením měl konečný polymer obsah VEP 1,7 % hmotn. a střední polymerační stupeň 165.

Příklad 4

Monomer ϵ -kaprolaktam se smíchá v roztaveném stavu při 353,2 K s oběma aktivátory, a to N-acetylkaprolaktamem v množství 0,3 kg/100 kg a dietylkarbonátem v množství 0,45 kg/100 kg. Směs se dává čerpadlem do směšovací nádoby,

kteřá funguje zároveň jako předpolymerace, kde se zahřeje na 443,2 až 463,2 K a kde setrvá 1 až 3 minuty. Do předpolymerační nádoby se nadává iniciátor (Synhydrid) v množství 0,45 kg/100 kg. Polymerační směs se převede kontinuálně do polymeračního reaktoru (nejlépe dvoušneku), kde se polymerace dokončí do konc. 89 až 95 % hmotn. polymeru při 463,2 až 493,2 K a 3 až 10 minut. Získaný polymer se granuluje a granulát se podrobí dalšímu tepelnému působení pod bodem tání polymeru, tj. při 432,2 až 453,2 K po dobu 2 až 6 hodin.

rovnovážný polymer

- obsah VEP 9,5 % hmotn.
- střední polymerační stupeň 158

dopolymerovaný polymer

- obsah VEP 1,7 % hmotn.
- střední polymerační stupeň 187

tepelně namáhaný polymer

- obsah VEP 1,1 % hmotn.
- střední polymerační stupeň 160

Tabulka I

Příklad	1	2	3	4
Druh aktivátoru	fenylizokyanát	N-acetylkaprolaktam	dietylkarbonát	směsný dle vynálezu
Konc. iniciátoru v mol. %	0,2	0,2	0,25	0,25
Konc. aktivátoru v mol. %	0,8	0,8	0,75	0,3/0,45
Poločas reak. rychlosti v min	16,9	18,8	15,5	22,6
Rovn. polym. VEP % hmotn. pol. stupeň	7,7 180	6,9 173	9,7 132	9,5 158
Po dopolym. VEP % hmotn. pol. stupeň	2,84 210	4,6 188	1,9 173	1,7 187
Po tep. namáhání VEP % hmotn. pol. stupeň (260°C/10 min)	3,9 156	4,2 153	1,7 165	1,1 160

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby polykaprolaktamu popřípadě jeho kopolymerů aniontovou aktivovanou polymerací za použití běžných iniciátorů alkalické polymerace vyznačený tím že při výrobě se použije

směsného aktivátoru N-acetylkaprolaktamu s dietylkarbonátem v molárním poměru 1 : 1 až 1 : 2, s výhodou 1 : 1,5.