

(11) Patento numeris: **3237**

(51) Int.Cl.⁵: **C08G 69/28,**
C08G 69/04

(21) Paraiškos numeris: **IP358**

(22) Paraiškos padavimo data: **1993 02 25**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1994 09 25**

(45) Patento paskelbimo data: **1995 04 25**

(60) SU duomenys: **SU 4894658, 1991 01 31**

(31,32,33) Prioritetas: **227035, 1988 08 01, US**

(72) Išradėjas:
Robert Clayton Wheland, US
Ivan Keith Miller, US

(73) Patento savininkas:
E.I. Du Pont de Nemours and Company, 1007 Market Street, Wilmington, Delaware
19898, US

(74) Patentinis patikėtinis:
Liudmila Gerasimovič, 9, J. Basanavičiaus g. 16/5-41, 2009 Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:
Poliamidų ir nailono molekulinės masės padidinimo būdas

(57) Referatas:

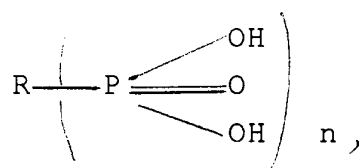
Poliamidų, pavyzdžiui nailono-6,6, molekulinės masės padidinimo būdo patobulinimas, į kurį įeina poliamido kaitinimo, esant katalizatoriui stadija, siekiant gauti norimą molekulinės masės pakitimą, kuriame yra numatomas panaudojimas kaip katalizatorių

(A) $R^1(CH_2)_nPO_3R_2^2$ ir $R^1(CH_2)_nPO_2HR^2$, kur R^1 yra 2-piridilas, NHR^4 arba NR_2^4 arba NH_2 , n - sveikas skaičius nuo 2 iki 5 imtinai, R^2 gali turėti vienodas arba skirtingas reikšmes ir būti H arba C_xH_{2x+1} , R^4 turintis vienodas arba skirtingas reikšmes ir yra C_xH_{2x+1} ir x - sveikas skaičius nuo 1 iki 10, imtinai, ir

(B) $R^3X(CH_2)_nPO_3R_2^2$ ir $R^3X(CH_2)_nPO_2HR^2$, kur X yra S arba O, n - sveikas skaičius nuo 2 iki 5, imtinai, R^3 yra H arba C_xH_{2x+1} , x - sveikas skaičius nuo 0 iki 10, imtinai, ir R_2 turi tas pačias reikšmes kaip ir formulėje (A).

Šis išradimas nagrinėja poliamidus, tiksliau, nailoną, ir konkrečiai - tokių poliamidų molekulinės masės padidinimo būdus.

5 Tradicinis būdas gaminant poliamidus, ypačiai nailoną, yra poliamido veikimas katalizatoriumi, siekiant padidinti poliamido molekulinę masę; toks procesas vadinamas "amidiniu". Pagrindinė reakcija, amidinant nailoną yra amidinių jungčių susidarymas, reaguojant
10 galinėms polimero amino ir karboksilinėms grupėms, paprastai, šis procesas yra vykdomas aukštesnėje temperatūroje, atskiru atveju, arti polimero lydymosi taško, dalyvaujant katalizatoriui. Toks procesas aprašytas JAV patente Nr. 3,763,113, kur katalizatoriumi yra fosfo-
15 ninė rūgštis, jos formulė:



20 kurioje n yra lygu 1, 2 arba 3 ir R¹ yra mono-, di- arba trivalentis organinis radikalas, priklausomai nuo n reikšmės.

25 Šiame patente nurodyta, kad organiniai radikalai, pažymėti R, kurie yra prijungti prie fosforo atomo per nurodyto radikalo anglies atomą, dažniausiai, yra mono-, di- arba trivalenčiai alifatiniai, ciklo-alifatiniai, ariliniai, arilalkiliniai arba arilal-keniliniai
30 radikalai, arba tokie radikalai, kuriuose anglies atomas pakeistas heteroatomu, pavyzdžiui, azotu. Tinkamiausias yra organinis radikalas, pasirinktas iš žemesniųjų alkilo, cikloheksilo, mono-ciklinio arilo, žemesniųjų alkilo arba monociklinio arilo radikalų. Iš
35 visų šiame patente pateiktų pavyzdžių, vienintelis

turi heteroatomą, yra 8 pavyzdys, kur panaudota 1-piperidinfofoninė rūgštis.

Kitame tų pačių autorių - Burrows ir kt. - JAV patente
 5 Nr. 3,944,518 polimerizacijos greičio padidinimui bei
 siekiant gauti baltesnį polimerą, panaudoti fosfoninės
 rūgšties druskų ir organinio diamino deriniai. Dau-
 gelyje pavyzdžių panaudota cikloheksilfosfoninė rūgš-
 tis, bet 12 pavyzdyje, dalyje (d) aprašytas atsi-
 10 tiktinis bandymas, kuriame panaudota Beta-(etilamino)-
 etilfosfoninė rūgštis kartu su heksametilendiaminu.

Prancūzijos patente Nr. 1531145, atitinkančiame Brita-
 nijos patentui Nr. 1193435, aprašytas šarminių ir
 15 šarminių žemės metalų fosfoninės rūgšties druskų panau-
 dojimas, gaunant stambiamolekulinį nailoną-6,6 ir 6,8.
 Tarp rūgščių, panaudotų gauti druskas, yra p-metok-
 sifenilfosfoninė rūgštis.

20 Be to, JAV patente Nr. 3509107 aprašyta fenilfosfoninė
 rūgštis, padidinanti santykinį nailono-6,6 klampumą.

Baigant, JAV patente Nr. 3365428, apimančiame čia
 cituojamus techninius sprendimus, aprašytos analogiškos
 25 fosfoninės rūgštys ir jų druskos, be to, patente ap-
 rašytas konkretus tokių junginių kaip katalizatorių
 panaudojimas poliamidų polimerizacijai. (Nors ir ne
 visai tiesiogiai, bet JAV patente Nr. 3825508 įvairiems
 tikslams yra pasiūlytas įvairių angliavandeniliais pa-
 30 keistų fosfoninės ir fosforo rūgščių panaudojimas
 diamino poliamidų ir metil tere- arba izoftalio
 rūgšties polimerizacijos procesui).

Apibendrinant šias nuorodas galima pastebėti, kad
 35 išskiriamas tų rūgščių, kuriuose R yra anglia-
 vandenilis, panaudojimas ir nemotyvuojamas tolesnis,
 ypatingai, heteropakeistų junginių tyrimas.

Nors konkretūs katalizatoriai, panaudoti aukščiau apžvelgtuose nuorodosė, padidina amidino reakcijos greitį, bet visada siekiama gauti dar geresnį katalizatorius, ypatinai, tokius, kurie pasižymėtų stabilumu, nereaguotų su antioksidantais ir leistų gauti linijinį polimerą su kiek galima mažiau šoninių grandinių.

- 10 Vienas iš nagrinėjamo išradimo aspektų yra patobulinto katalitinio amidinimo būdo sukūrimas, siekiant padidinti poliamidų molekulinę masę, ypatinai, nailono, kur amidinimo greitis žymiai išauga. Toliau nagrinėjant išradimo aprašymą ir pridėdamą išradimo apibrėžtį, 15 išaiškės kiti aspektai ir pateikto išradimo privalumai.

- Norint pasiekti nagrinėjamo išradimo tikslą, sukurtas poliamidų molekulinės masės padidinimo būdas, apimantis poliamido, turinčio galines karboksilines ir amino grupes, kaitinimą, kaip katalizatoriui dalyvaujant pakankamam fosfoninės ir/arba fosfoninės rūgšties kiekiui ir/arba jų esteriams, siekiant padidinti amidinimo greitį, kur patobulinimas yra tame, kad kaip katalizatorius yra naudojama viena iš medžiagų, 25 pažymėtų formule:

- (A) $R^1(CH_2)_nPO_3R^2_2$ ir $R^1(CH_2)_nPO_2HR^2$, kur R^1 yra 2-piridil, NHR^4 arba NR^4_2 arba NH_2 , n - sveikas skaičius nuo 2 iki 5 imtinai, R^2 yra vienodas arba skirtingas ir yra H arba 30 CXH_{2x+1} , R^4 yra vienodas arba skirtingas ir yra CXH_{2x+1} , ir x yra sveikas skaičius nuo 1 iki 10, imtinai; ir

- (B) $R^3X(CH_2)_nPO_3R^2_2$ ir $R^3X(CH_2)_nPO_2HR^2$, kur X yra S arba O, n - sveikas skaičius nuo 2 iki 5 imtinai, R^3 yra H arba 35 CxH_{2x+1} , x - sveikas skaičius nuo 0 iki 10, imtinai, ir R^2 turi tas pačias reikšmes kaip ir formulėje (A).

Šie katalizatoriai nelauktai užtikrina žymų amidinimo greičio padidėjimą, lyginant, pavyzdžiui, su fenilfosfonine rūgštimi. Be to, naudojant bent vieną iš konkrečių nagrinėjamo išradimo katalizatorių matyti, kad poliamidai, atskiru atveju, nailonai, ypač, nailonas-6,6 turi norimą mažo laipsnio šakotumą.

(A) katalizatoriaus atveju, geriausia, kad R^1 būtų 2-piridil ir R^2 - vandenilio atomas, metilas, etilas arba n-propilas.

Pateiktų išradime katalizatorių atveju, kai R^1 yra 2-piridilas, yra pageidautina, kad šis radikalas galėtų būti pakeistas bet kuria grupe, kuri neturi neigiamo poveikio nagrinėjamo išradimo katalizatoriaus pranašumui. Tokių pakeistų 2-piridil radikalų pavyzdžiai yra tie radikalai, kurie yra pakeisti 3, 4 ir/arba 5 padėtyje bent viena C_xH_{2x+1} grupe, kur x yra sveikas skaičius nuo 1 iki 10, imtinai, bet jais pasirinkimas neapsiriboja.

Tų (A) katalizatorių atveju, kur R^1 yra NHR^4 arba NR^4_2 , geriausia, kad R^4 būtų metilas, o abi R^2 grupės būtų arba vandenilio atomas arba metilas, ir n būtų lygu 2.

Toks pat, neturintis neigiamos įtakos, pakeitimas yra pageidautinas ir alkileninės grupės, jungiančios fosfoninę ir fosfininę rūgštis su 2-piridil grupe arba NH_2 grupe, atveju. Pakeistų alkileninių grupių pavyzdžiai apima tas grupes, kuriose alkileninėje grupėje vienas arba daugiau vandenilio atomų yra pakeistų C_xH_{2x+1} , kur x - sveikas skaičius nuo 1 iki 10, imtinai, bet jais pasirinkimas neapsiriboja.

Analogiškai, esterifikuojant fosfoninę arba fosfininę rūgštį, organinio esterio liekana taip pat gali turėti neutralios rūšies pakaitą. Pakeistų esterių pavyzdžiai

apima esterius, kuriuose vienas arba keli organinio esterio liekanos vandenilio atomai pakeisti $C_xH_{2x+1}O$ ir/arba $C_xH_{2x+1}S$, kur x - sveikas skaičius nuo 1 iki 10, imtinai, ir/arba nepakeistu fenilu, ir/arba fenilu, pakeistu Cl, Br atomais, R^7O ir/arba R^7 , kur R^7 yra C_xH_{2x+1} grupė, kurioje x yra 1-10.

(B) katalizatorių atveju, tinkamiausia, kad R^3 būtų metilas, X būtų siera ir R^2 - vandenilio atomas, metilas arba etilas. Kita tinkanti grupė, pažymėta (B) susidaro, kada R^3 yra etilas, X yra siera ir R^2 yra vandenilio atomas.

Kita tinkanti grupė susidaro, kada R^3 yra vandenilio atomas, X - deguonies atomas, ir R^2 yra vandenilio atomas. Ryšium su aukščiau išvardintomis bendromis grupėmis, įeinančiomis į kategoriją (B), geriausios yra, kuriose n' yra 2, 3 arba 4. Taip pat yra tikimasi, kad alkileninės ir esterinės molekulės dalys taip pat gali būti pakeistos, kaip nurodyta aukščiau, jeigu pakaitai neturi neigiamos įtakos pagrindiniams katalizatoriaus pranašumams.

Ypatingai junginių $R^3X(CH_2)_{n'}PO_2HR^2$, atveju, geriausia, kad R^3 būtų H, X būtų deguonies atomas, $n' = 3$ ir R^2 būtų H. Taip pat tikėtų, kad R^3 ir $R^2 = H$, $X = O$, $n' = 3$ su vienu iš vidinės anglies atomų grupės $(CH_2)_n$ vandenilio atomu, pakeistu CH_3 grupe.

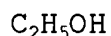
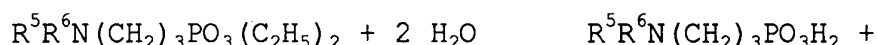
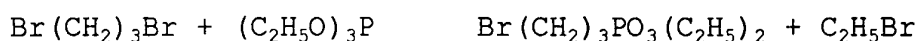
Geriausias pateikto išradimo katalitinis junginys, 2-(2-piridil)etilfosfoninė rūgštis, sutrumpintai šiame tekste vadinama "PEPA", ne tik užtikrina amidinimo greičio padidėjimą, bet taip pat dalyvauja kaip chelatus sudarantis agentas, stabilizuojantis varį turinčius antioksidantus prieš išsėdimą elementinio vario, vario oksido ir kieto vario fosfonato pavidalu. Be to, PEPA polimerizacijos sąlygomis nesihidrolizuoja

iki H_3PO_4 , skirtingai negu jos homologas 2-(2'-piridil)etilfosfoninė rūgštis, kuri hidrolizuojausi, susidarant fosforo rūgščiai. Ir pagaliau, laikoma, kad PEPA yra vidiniai neutralizuota, ir galima tikėtis, kad
5 jiniai turės minimalią įtaką rūgštiniam-baziniam nusidažymui. Dar vienas PEPA pranašumas yra tame, kad naudojant, pavyzdžiui, nailonų-6,6 polimerizacijos atveju, susidarančio nailono šakotumo laipsnis yra santykinai žemas. Be to, PEPA amidinimo procese
10 pasižymi santykinai mažu aktyvumu susisuvimo (gelio susidarymo) reakcijų atžvilgiu.

Be ypatingai tinkančio katalizatoriaus 2-(2' - piridil)etilfosfoninės rūgšties, kiti specifiniai katalizatoriai, verti paminėjimo, apima, bet tuo neapsiribojama, šiuos junginius: 3-(2' -piridil)propilfosfoninė rūgštis, 4-(2' -piridil)butilfosfoninė rūgštis, 5-(2' -piridil)amilfosfoninė rūgštis, 3-(metiltio)propilfosfoninė rūgštis, 3-(etiltio)-propilfosfoninė rūgštis, 3-
15 hidroksipropilfosfoninė rūgštis, 2-aminoetilfosfoninė rūgštis ir dietil 2-(2' -piridil)etilfosfonatas, o taip pat atitinkami fosfoninės rūgšties dariniai, ypatingai, 3-hidroksipropilfosfoninė rūgštis.

25 Katalizatoriai, naudojami pateiktame išradime, yra arba žinomi cheminiai produktai, arba juos galima gauti žinomų metodų pagalba. Tinkamiausias fosfoninės rūgšties katalizatorių gavimo metodas paremtas atitinkamo halogenido reakcija su alkilfosfitu (Arbūzovo reakcija). Junginys - 2-(2' -piridil)etilfosfonatas buvo
30 susintetintas panaudojant dietilfosfito prisijungimo prie 2-vinilpiridino, katalizuojamo bazėmis, reakcijos pagalba. Šio junginio gavimas aprašytas sekančioje nuorodoje: E. Maruszewska-Wieczorkowska, J. Michalski,
35 J. Org. Chem., 23, 1886 (1958).

Tuo atveju, kada R^1 yra NHR^4 arba NR^4_2 , geriausias junginių gavimo būdas yra dihalogenalkano reakcija su trialkilfosfitu pagal Arbūzovo reakciją, susidarant halogenalkilfosfonatiniam diesteriui ir pastarajam reaguojant su mono- arba dialkilaminu. Gautas alkilintas aminoalkilfosfonatinis diesteris gali būti toliau hidrolizuojamas iki laisvos rūgšties. Sekanti reakcijos schema iliustruoja gavimo būdą, kur bent vienas iš radikalų R^5 ir R^6 yra alkilas ir vienas iš R^5 ir R^6 radikalų gali būti vandenilio atomas.



Norint gauti fosfininius junginius, galima atlikti analogiškas reakcijas. Be to, galima naudoti ir kitus būdus, kaip, pavyzdžiui, aprašytus JAV patente Nr. 2648695. Paminėtame patente gaunami cikliniai dariniai, kurie gali būti oligomerais; tačiau, yra manoma, kad cikliniai dariniai amidinimo reakcijos metu hidrolizuojasi, susidarant laisvai fosfininei rūgščiai.

Poliamidai, naudojami nagrinėjamo patento pateiktame būde, yra tradiciniai. Tinkamiausi poliamidai yra nailonai, įskaitant, bet tuo neapribojant pasirinkimo, nailoną-6, ir nailoną-6,6. Šie ir kiti nailonai žinomi šioje srityje, yra gerai aprašyti tiek struktūros, tiek gavimo požiūriu ir kaip tolimesnes nuorodas galima nurodyti patentinę ir bendrąją literatūrą, pavyzdžiui: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd

ed., John Wiley and Sons, skyrius "Poliamidai",
 "Poliamidiniai pluoštai" ir "Poliamidinės plastmasės",
 o taip pat Encyclopedia of Textiles, Fibers and Non-
 Woven Fabrics, John Wiley and Sons, Inc., 1984, p. 347-
 5 380, nagrinėjančią poliamidinius pluoštus. Pateikto
 išradimo tikslams labiausiai tinkamas yra nailonas-6,6.

Pateikto išradimo katalizatorius geriausia naudoti
 temperatūroje, aukštesnėje negu poliamidų lydymosi
 10 temperatūros viršutinė riba, paprastai apsprendžiama
 polimero skilimo temperatūra. Nailono-6,6 atveju
 darbinė temperatūra yra apie 265-300°C, geriausiai,
 270-295°C.

15 Kitais atvejais, tokius katalizatorius galima naudoti
 ir temperatūrose, žemesnėse negu polimero lydymosi
 temperatūra, geriausiai, bent 15°C žemiau lydymosi
 taško, siekiant išvengti darbo su sunkiai perdirbama
 lipnia mase. Pavyzdžiui, kadangi nailonas-6,6 lydosi
 20 260°C temperatūroje, geriausia darbinė temperatūra
 katalizatoriaus panaudojimui, esanti žemiau lydymosi
 taško, yra 170-245°C.

Reakcijos trukmė yra pakankama, kad užtikrintų būtina
 25 molekulinės masės padidėjimą; tinkamiausia reakcijos
 trukmė yra apie 1-20 minučių. Analogiškai, fosfoninio
 ir/arba fosfininio katalizatoriaus kiekis, naudojamas
 šioje reakcijoje, yra pakankamas, kad būtų pasiektas
 katalitinis efektas; tinkamiausia fosfininės rūgšties
 30 koncentracija, pavyzdžiui, sudaro, apytikriai, ≥1 gram-
 molių katalizatoriaus vienam milijonui gramų poliamido.
 Reakciją, taip pat, geriausiai vykdyti nekontaktuojant
 su oru, pavyzdžiui, esant inertinėms dujoms, tokioms
 kaip azotas.

35

Yra manoma, kad ir be tolesnio detalizavimo bet kuris
 specialistas, pasinaudodamas aukščiau pateiktą

aprašymą, galės pilnai realizuoti pateiktą išradimą. Todėl į žemiau pateiktus tinkamiausius konkrečius pateikto išradimo realizavimo būdus reikia žiūrėti tik kaip į pavyzdinius, bet ne apribojančius.

5

Aukščiau aprašytuose ir toliau sekančiuose pavyzdžiuose visos temperatūros reikšmės duotos Celsijaus laipsniais ir, išskyrus specialiai nurodytus atvejus, visos dalys ir procentai paskaičiuoti pagal masę.

10

Visų paraiškų, patentų ir publikacijų, cituotų tekste aukščiau ir cituojamų žemiau, pilnas tekstas pateikiamas nuorodomis.

15

Tiek nagrinėjamo išradimo katalizatoriai, tiek ir palyginamieji katalizatoriai buvo bandomi plėvelinės polimerizacijos reaktoriuose. Tai prietaisas mažų nailono kiekių polimerizacijai tokiose sąlygose, kada yra kontroliuojama temperatūra, vandens garų slėgis ir reakcijos laikas - praktiškai, visi faktoriai, reikalingi nustatyti amidinimo kinetikai. Bendru atveju, mažo molekulinio svorio nailono pavyzdys lydosi, esant pusiausvyriniam vandens garų slėgiui, garų slėgis nukrenta, ir reakcija nutrūksta iki to momento, kol bus pasiekta nauja pusiausvyrinė būseną. Tada, išmatavus santykinį klampumą galima nustatyti kaip greitai pavyzdys pasiekia naują pusiausvyrinę būseną, ir, tokiu būdu, nustatyti kinetinius amidinimo ir katalitinius faktorius. Svarbi išskirianti tokio plėvelinės polimerizacijos reaktoriaus ypatybė yra ta, kad nailono pavyzdžiai lydomi plačiose lėkštėse, kas užtikrina lydinio pasiskirstymą 2 mm sluoksniu ir greitą sistemos atsaką garų slėgio pasikeitimui.

30

PAVYZDŽIAI 1-7 ir A-H

Bendra santykinio klampumo padidėjimo nustatymo metodika

- 5 Šešios lėkštelės, kiekvienoje iš kurių yra po 1 gramą nailono miltelių ir būtinas kiekis katalizatoriaus, patalpinamos į nerūdijančio plieno pavyzdžio kamerą su 5 ml vandens. Nailono pavyzdžiai yra lydomi, ir
- 10 reakcijos temperatūra kaip galima greičiau pakeliama, nuleidžiant reakcijos kamerą į išanksto įkaitintą iki 280°C smėlio vonią. Vanduo pradeda garuoti, sudarydamas reakcijos indo viduje garų atmosferą. Reakcijos indo paviršiuje esantis kontrolinis ventilis palaiko pastovų
- 15 780 mm garų slėgį. Kada reaktoriaus viduje temperatūra priartėja prie 280°C , smėlio vonios temperatūros reguliatorius perjungiamas į termoporą, esančią reaktoriaus viduje. Kad nusistovėtų stabili darbinė $280\pm 1^{\circ}\text{C}$ temperatūra, reikia viso 45-60 minučių. Kai tik
- 20 reakcijos indo temperatūra stabilizuojasi iki $280\pm 1^{\circ}\text{C}$, garų slėgis sumažinamas nuo 780 mm iki 100 mm, kad inicijuotųsi polimerizacijos reakcija. Polimerizacija vykdoma nurodytą laiko intervalą, o po to staigiai nutraukiama greitai atšaldant. Polimeras susmulkinamas
- 25 iki rupių miltelių ir nustatomas jo santykinis klampumas 25°C 6,6-nailono tirpale 90% skruzdžių rūgštyje, esant 8.5% koncentracijai pagal svorį (likęs H_2O).
- 30 Aukščiau aprašytą metodiką buvo naudojama, esant katalizatoriaus koncentracijai $10\text{ g-molių}/10^6\text{ gramų}$ nailono-6,6. Reakcijos trukmė buvo 5 minutės. Santykinis polimerinio nailono klampumas buvo 54.

Pavyzdys	Katalizatorius	Sant. klampumas
1.	$R^1(CH_2)_2PO_3H_2$	200
2.	$R^1(CH_2)_3PO_3H_2$	215
3.	$R^1(CH_2)_4PO_3H_2$	190
4.	$R^1(CH_2)_5PO_3H_2$	199
5.	$CH_3S(CH_2)_3PO_3H_2$	271
6.	$CH_3CH_2S(CH_2)_3PO_3H_2$	186
7.	$HO(CH_2)_3PO_3H_2$	210
A	$C_6H_5PO_2H_2$	147
B	$C_6H_5PO_3H_2$	166
C	$R_1PO_3H_2$	105
D	$R_1CH_2PO_3H_2x$	-
E	$C_6H_5CH_2PO_3H_2$	102
F	$C_6H_5(CH_2)_2PO_3H_2$	135
G	$C_6H_5(CH_2)_3PO_3H_2$	133
H	nėra	73

x hidrolizuoja iki H_3PO_4

R^1 = 2-piridil

8 PAVYZDYS

5 Bendra šakotumo nustatymo metodika

Nailono-6,6 lydymosi testas šakotumui nustatyti yra paremtas šlities greičio priklausomybės nuo šlities įtempimo matavimu Instron tenzometro pagalba. Atidėjus logaritminę šlities greičio priklausomybę nuo šlities įtempimo logaritmo, gaunamos tiesės, kurių pasvirimo kampas parodo šakotumą. Pridedant žinomą kiekį bis(heksametil)triamino, galima surišti tiesių pasvirimo kampus su moliais susidariusių atšakų, tenkančių 10^6 gramų polimero.

Nailono-6,6 pavyzdys patalpinamas į autoklavą, esant katalizatoriaus koncentracijai 10 molių 2-(2'-piridil) etilfosfoninės rūgšties/ 10^6 gramų nailono-6,6, 0.107%

KI, 0.05% KBr, ir 0.02% $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ir 5 minutes kaitinama 280°C . Pavyzdys atšaldomas ir matuojamas nustatoma šlities įtempimas ir šlities greitis. Atidėjus šlities greičio logaritmo priklausomybę nuo
 5 šlities įtampos logaritmo gaunama tiesė, kurios pasvirimo kampas 0.72. Ši reikšmė atitinka papildomų 2.5 molių atšakų susidarymui 10^6 polimero gramų. Šis pavyzdys parodo, kad susidaręs nailonas turi netikėtai
 10 žemą šakotumo laipsnį, lyginant su sekančiu palyginamuoju pavyzdžiu.

I Palyginamasis pavyzdys

8 pavyzdys pakartojamas, panaudojant vietoje 2-(2' -
 15 piridil)etilfosfoninės rūgšties, PhPO_2H_2 (fenilfosfoninę rūgštį). Atidėjus šlities greičio logaritmo priklausomybę nuo šlities įtampos logaritmo gaunama tiesė, kurios pasvirimo kampas 0.68. Ši reikšmė atitinka papildomai susidariusiems 4.0 moliams atšakų 10^6 gramų
 20 polimero. Tokiu būdu, panaudojant PhPO_2H_2 gaunamas nepageidaujamas šakotumo padidėjimas 60%, lyginant su 2-(2' -piridil)etilfosfonine rūgštimi.

9 Pavyzdys

25

Įtaka antioksidantams

Mišinys, sudarytas iš 0.025 gramų $\text{Cu}(\text{OAc})_2$, 0.25 gramų
 KI, 0.062 gramų 2-(2' -piridil)etilfosfoninės rūgšties
 30 ir 4.7 gramų $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CONH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCOCH}_2\text{CH}_3$ (čia panaudotas kaip modelinis nailono-6,6 junginys) vieną valandą kaitinamas 280°C argono atmosferoje. Po nurodyto laiko buvo stebimi tik baltų nuosėdų pėdsakai. Šis pavyzdys parodo, kad antioksidanto sistema $\text{Cu}(\text{OAc})_2/\text{KI}$ neturi
 35 tendencijos iškristi į nuosėdas dalyvaujant nagrinėjamo išradimo katalizatoriams, lyginant su patektu žemiau

palyginamuoju pavyzdžiu, kuris parodo žinomų sistemų trūkumus.

J Palyginamasis pavyzdys

5
Pakartojamas 9 pavyzdys, panaudojant 0.052 g PhPO_3H_2 (fenilfosfoninės rūgšties), vietoje 0.062 gramų 2-(2' -piridil)etilfosfoninės rūgšties. Iš karto susidarė gausios baltos nuosėdos. Ši nuosėdų rūšis gali iššaukti
10 tam tikrus sunkumus, susijusius su filtravimu šioje sistemoje.

10 Pavyzdys

15 Katalizatorių stabilumas

2-(2' -piridil)etilfosfoninė rūgštis, vanduo ir n-propilpropionamidas (nailono modelinis junginys) kaitinami 1.5 valandas 260°C . Tirpalas atšaldomas ir
20 tiriamas ^{31}P BMR. Nebuvo gauta duomenų, parodančių H_3PO_4 susidarymą, kurios atsiradimas reikėtų, kad veikiant vandeniui, fosfoninė rūgštis hidrolizavosi ir nebedalyvavo sistemoje. Šis reiškinys yra būdingas kitoms sistemoms, kaip parodyta sekančiame palyginime.

25

K Palyginamasis pavyzdys

Pakartojamas 10 pavyzdys, panaudojant p-metoksifenil-fosfoninę rūgštį, vietoje 2-(2' -piridil)etilfosfoninės
30 rūgšties. Gauto tirpalo tyrimas ^{31}P BMR metodu parodė, kad 85% p-metoksifenil-fosfoninės rūgšties hidrolizavosi iki H_3PO_4 .

11 Pavyzdys

35

Katalizatoriaus įtaka tarpusavio susisuvimui (gelio susidarymui)

Buvo paruošti nailono-6,6 pavyzdžiai, kurių kiekvienas turėjo 10 mol/10⁶ g etil 2-(2' -piridil)etilfosfonato arba fenilfosfoninės rūgštis kaip katalizatoriaus. Šie pavyzdžiai garų atmosferoje buvo kaitinami iki 283°C, po to slėgis sumažintas iki 0.5 mm gyvsidabrio stulpelio. Pavyzdžiai buvo paimti po 5, 10 ir 20 minučių ir nustatytas santykinis klampumas.

Laikas (min.)	Santykinis klampumas	
	R ¹ (CH ₂) ₂ PO ₃ (C ₂ H ₅) ₂	C ₆ H ₅ PO ₂ H ₂
0	54	58
5	354	207
10	566	527
20	919	gelis

R¹ = 2-piridil

Naudojant piridilo esterį, amidinimo greitis yra žymiai didesnis, esant mažiau išreikštam katalizuojamam susisiuvimui (gelio susidarymui), lyginant su C₆H₅PO₂H₂.

12 PAVYZDYS

Pakartojama bendra metodika, pateikta 1-7 pavyzdžiuose, naudojant (CH₂)₂PO₃H₂, esant katalizatoriaus koncentracijai 10 mol/10⁶ gramų nailono-6,6. Santykinis polimerinio nailono klampumas prieš reakciją buvo 50. Po 5 minučių reakcijos, santykinis klampumas išaugo iki 186.

13 PAVYZDYS

Pakartojama pagrindinė 1-7 pavyzdžių procedūra, panaudojant oligomera/ciklinį 3-hidroksipropilfosfoninės rūgšties esterį, kuris, kaip buvo tikėtasi, hidrolizuoja, sudarydamas laisvą rūgštį. Koncentra-

cija, perskaičiavus laisvai rūgščiai, sudarė 10 mol/10⁶ gramų nailono-6,6. Santykinis polimerinio nailono klampumas iki reakcijos buvo 59. Po 10 reakcijos minučių santykinis klampumas išaugo iki 225.

5 Analogiškose sąlygose, tačiau naudojant fenilfosfoninę rūgštį santykinis klampumas buvo tik 210.

Oligomeras/ciklinis esteris, nagrinėjamas šiame išradime buvo gautas sekančiu būdu: aukšto slėgio

10 vamzdinis reaktorius buvo pakrautas 56 g natrio hipofosfito, 34 ml alilo alkoholio, 100 ml metilo alkoholio ir 1.5 g Liuperzolio™ 101 (peroksidinis iniciatorius). Mišinys buvo kaitinamas 130°C temperatūroje 5 valandas. Alilo alkoholio ir metilo alkoholio

15 liekanos buvo pašalintos vakuume, panaudojant rotacinį garintuvą. Liekana buvo paveikta 84 ml koncentruotos druskos rūgšties, ir likę vanduo ir druskos rūgštis buvo pašalinti vakuume, panaudojant rotacinį garintuvą. Nevalyta medžiaga iš karto perdistiliuota vakuume 102°-

20 125°C temperatūroje, panaudojant trumpą kolonėlę, o, po to, atidžiai perdistiliuojama 84-94°C 0.01 mm ir gauta 3.6 g beveik stikliško reikalingos 3-hidroksipropilfosfininės rūgšties oligomero/ciklinio esterio. (Reikia būti atsargiam distiliacijos metu, kadangi vyksta greitas šilumos išsiskyrimas, ko pasekoje didelis produkto kiekis polimerizuojasi). Reakcijos produktas

25 charakterizuojamas kaip oligomeras, kadangi po pirmos distiliacijos BMR reikšmės nepakinta, tuo tarpu produkto klampumas padidėja.

30 Aukščiau aprašytus pavyzdžius galima pakartoti su tokia pat sėkme, pakeitus bendrus arba specialiai reikalingus reagentus ir/arba darbines nagrinėjamo patento sąlygas į tas, kurios panaudotos aukščiau aprašytuose

35 pavyzdžiuose.

Iš aukščiau pateikto aprašymo lengvai galima nustatyti pagrindinius išskirtinius nagrinėjamo išradimo požymius, nepakeičiant prasmės ir apimties, bei galima įvesti įvairius pakeitimus ir išradimo modifikacijas, priklausomai nuo įvairių naudojamų medžiagų ir sąlygų. Pavyzdžiui, funkciniai rūgščių dariniai ir potencialūs rūgščių arba esterių šaltiniai, gali būti nagrinėjami kaip aukščiau aprašytų katalizatorių ekvivalentai. Be to, galima nagrinėti katalizatorių mišinius.

IŠRADIMO APIBRĖŽIS

1. Poliamidų molekulinės masės padidinimo būdas, kuriame poliamidas yra kaitinamas, dalyvuojant katalizatoriui, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad, siekiant gauti norimą molekulinės masės padidėjimą, kaip katalizatorius yra naudojamas bent vienas iš junginių, turinčių formules:
5
- 10 (A) $R^1(CH_2)_nPO_3R^2_2$ ir $R^1(CH_2)_nPO_2HR^2$, kuriose R^1 yra 2-piridilas, NHR^4 , arba NR^4_2 , arba NH_2 , n -sveikas skaičius nuo 2 iki 5 imtinai, R^2 gali turėti vienodas arba skirtingas reikšmes ir yra H arba C_xH_{2x+1} , R^4 gali turėti vienodas arba skirtingas reikšmes ir yra C_xH_{2x+1} , ir x - sveikas skaičius nuo 1 iki 10 imtinai, ir
15
- (B) $R^3X(CH_2)_{n'}PO_3R^2_2$ ir $R^3X(CH_2)_{n'}PO_2HR^2$, kuriose X yra S arba O, n' - sveikas skaičius nuo 2 iki 5 imtinai, R^3 yra H arba C_xH_{2x+1} , x - sveikas skaičius nuo 0 iki 10 imtinai, ir R^2 turi tas pačias reikšmes, kaip ir (A) formulėje.
20
2. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad yra naudojamas katalizatorius, kurio formulė $R^1(CH_2)_nPO_3R^2_3$, ir R^1 yra 2-piridilas.
25
3. Būdas pagal 2 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad R^2 yra H, CH_3 , C_2H_5 arba $n-C_3H_7$.
- 30 4. Būdas pagal 2 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad R^1 yra 2-piridilas ir R^2 yra H.
5. Būdas pagal 2 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad R^2 yra metilas, etilas arba n -propilas.
35
6. Būdas pagal 3 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad n lygus 2.

7. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
tuo, kad katalizatorius yra junginys, pažymėtas formule
(B).
- 5
8. Būdas pagal 7 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
tuo, kad R^3 yra metilas arba etilas, X yra S, ir R^2 yra
H, metilas arba etilas.
- 10
9. Būdas pagal 7 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
tuo, kad R^3 yra H, X yra O, ir R^2 yra H.
10. Būdas pagal 8 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
tuo, kad R^3 yra metilas arba etilas, ir R^2 yra H.
- 15
11. Būdas pagal 8 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
tuo, kad R^3 yra metilas, ir R^2 yra metilas arba etilas.
12. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
20 tuo, kad katalizatorius yra 2-(2'-piridil)etilfosfoninė
rūgštis, 3-(2'-piridil)propilfosfoninė rūgštis, 4-(2'-
piridil)butilfosfoninė rūgštis, 5-(2'-piridil)amilfos-
foninė rūgštis, 3-(metiltio)propilfosfoninė rūgštis, 3-
hidroksipropilfosfoninė rūgštis, 3-(etiltio)propilfos-
25 foninė rūgštis, 2-aminoetilfosfoninė rūgštis, etil-2-
(2'-piridil)etilfosfonatas arba 3-hidroksipropilfosfi-
ninė rūgštis.
13. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
30 tuo, kad katalizatorius yra 2-(2'-piridil)etilfosfoninė
rūgštis, arba $R^3X(CH_2)_nPO_2HR^2$, kur R^3 yra H ir X yra O,
arba 3-hidroksipropilfosfininė rūgštis.
14. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
35 tuo, kad poliamidas yra nailonas, nailonas-6,6 arba
nailonas-6, arba nailono-6,6 ir nailono-6 mišinys.

15. Būdas pagal 2 punktą, arba pagal 12 punktą, arba pagal 13 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad poliamidas yra nailonas-6,6.

- 5 16. Nailono-6,6 molekulinės masės padidinimo būdas, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad jis apima nailono kaitinimą ir pridėjimą prie oligomero 3-hidroksipropilfosfininės rūgšties ciklinio esterio.