

(11) Patent numeris: **3267**

(51) Int.Cl.⁵: **C08G 69/28,**
C08G 69/48,
C08G 69/20,
C08G 69/04

(21) Paraiškos numeris: **IP357**

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

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

(45) Patent paskelbimo data: **1995 05 25**

(60) SU duomenys: **PCT/US 89/03464, 1989 08 17 SU 4895302, 1991 04 19**

(31,32,33) Prioritetas: **262936, 1988 10 20, US**

(72) Išradėjas:
Robert Clayton Wheland, US

(73) Patent 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

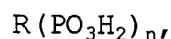
(54) Pavadinimas:
Poliamido molekulinio svorio padidėjimo būdas

(57) Referatas:

Šis išradimas yra susijęs su patobulintu poliamido molekulinės masės padidėjimo būdu.

Šis išradimas nagrinėja poliamido molekulinio svorio padidinimo būdą, panaudojant šiam tikslui skirtą katalizatorių.

- 5 JAV patentas Nr. 3 763 113 aprašo nailono-66 amidinimo būdą, panaudojant kaip katalizatorių fosfoninę rūgštį, kurios formulė:

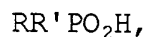


10

kurioje n lygu 1, 2 arba 3, o R - tai mono-, di- arba trivalentis organinis radikalas, priklausantis nuo n reikšmės. 10 pavyzdys iliustruoja silpnai aktyvuojančio pakaitalo ($p-PO_3H_2C_6H_4-$) panaudojimą. Tačiau, rezulta-
 15 tai, pateikti patente, aiškiai parodo, kad stebimas efektas yra nežymus lyginant su fenilfosfonine rūgštimi, jeigu yra lyginamas galutinio produkto santykinis klampumas. Pavyzdžiuose nėra nuorodų į tai, kad grupės su vidutiniu arba stipriu aktyvuojančiu
 20 efektu turėtų žymią reikšmę reakcijos greičiui.

JAV patentas Nr. 3 365 428 aprašo nailono amidinimo būdą, panaudojant kaip katalizatorių fosfininę rūgštį, kurios formulė:

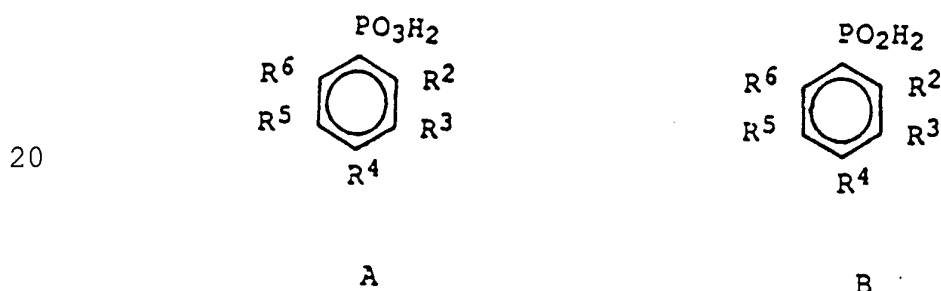
25



kurioje R -alkil-arba alkilaril-radikalas, o R' yra vandenilis arba alkil-, arilalkil-, aril- arba
 30 alkilaril-radikalai. 8 pavyzdys iliustruoja silpnai aktyvuojančių pakaitų CH_3- ir C_6H_5- panaudojimą. Kaip matyti iš pateikto pavyzdžio, gaunami tokie pat rezultatai, kaip ir naudojant analogiškus fenilfosfi-
 35 ninės rūgšties kiekius. Iš pavyzdžių negalima daryti išvados, kad grupės su vidutiniu arba stipriu aktyvuojančiu efektu gali turėti reikšmingą poveikį reakcijos greičiui.

Tokiu būdu, vis dar egzistuoja poreikis katalizatorių, turinčių poveikį reakcijos greičiui, susidarant didesnio molekulinio svorio produktams. Didesnis imtinai
5 arba per tą patį laiko intervalą medžiagos su didesniu molekuliniu svoriu susidarymas, turėtų užtikrinti atsparesnių medžiagų gavimą.

Pateiktame išradime aprašomas patobulintas poliamido
10 molekulinės masės padidinimo būdas, paremtas, pagrindinai, poliamido kaitinimu kartu su katalizatoriumi, siekiant gauti norimą molekulinės masės padidėjimą, kur patobulinimo esmė yra tame, kad kaip katalizatorius yra naudojama viena iš medžiagų, pažymėtų formulėmis A arba
15 B:

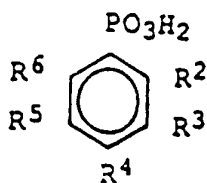


kur R^2 , R^4 ir R^6 yra nepriklausomai parinkti iš grupės
25 H, R_2N- , $RO-RS-$, $R-$, kur R yra C_xH_{2x+1} , o x yra nuo 1 iki 10, C_6H_5- ir $C_6H_5CH_2-$ su sąlyga, kad R^2 , R^4 ir R^6 vienu metu negali būti vandenilis, ir su sekančiu apribojimu, kad tokiu atveju, kada molekulėje yra tik H arba R grupės, tuomet bent vienas iš R^2 arba R^6 yra R. R^3 ir R^5
30 yra nepriklausomai parinktos iš grupės H, R_2N- , $RO-$, $RS-$, R, kur R yra C_xH_{2x+1} , o x yra nuo 1 iki 10, C_6H_5- ir $C_6H_5CH_2-$.

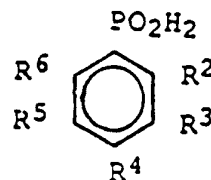
Šie katalizatoriai nelauktai užtikrina žymų amidinimo
35 greičio padidinimą, lyginant su fenilfosfonine arba fenilfosfinine rūgštimi.

Yra žinomas fenilfosfoninės ir fenilfosfininės rūgščių, kaip katalizatorių poliamido molekulinio svorio padidinimui, pritaikymas. Netikėtai buvo atrasta, kad vandenilio atomo pakeitimas orto- arba para- padėtyje fenilfosfoninės arba fenilfosfininės rūgšties molekulėje į grupę, atiduodančią elektroną (aktyvuojančią) kelis kartus padidina santykinį klampumą, būtent, 3-14 kartų, esant tam pačiam reakcijos laikui.

Siauresne prasme, pateiktas šiame išradime būdas yra patobulintas poliamido molekulinės masės padidinimo būdas, paremtas poliamido kaitinimu dalyvaujant katalizatoriui, siekiant gauti norimą molekulinės masės padidėjimą. Patobulinimo esmė yra tame, kad kaip katalizatorius naudojamas vienas iš jungiklių, pažymėtų formule A arba B:



A



B

kur R^2 , R^4 ir R^6 yra nepriklausomai parinkti iš grupės H, R_2N- , $RO-$, $RS-$, $R-$, kur R yra C_xH_{2x+1} , o x yra nuo 1 iki 10, C_6H_5- arba $C_6H_5CH_2-$, su sąlyga, kad R^2 , R^4 ir R^6 vienu metu negali būti vandenilis, ir jeigu molekulėje yra tik H arba R grupės, tuomet bent vienas iš R^2 arba R^6 yra R, R^3 ir R^5 yra nepriklausomai parinkti iš grupių H, R_2N- , $RO-$, $RS-$, R , kur R yra C_xH_{2x+1} , o x yra nuo 1 iki 10, C_6H_5- ir $C_6H_5CH_2-$.

Tarp labiausiai tinkamų yra junginiai, kuriuose R^2 ir $R^4=CH_3O-$ ir R^3 , R^5 ir $R^6=H$; $R^2=CH_3O-$ ir R^3 , R^4 , R^5 ir $R^6=H$;

$R^4 = CH_3O-$ ir R^2, R^3, R^5 ir $R^6 = H$; R^2 ir $R^5 = CH_3-$ ir R^3, R^4 ir $R^6 = H$.

Būdingi pakeistų fenilfosfoninės ir fenilfosfininės
 5 rūgšties pavyzdžiai parenkami iš 2-metoksifenilfos-
 foninės rūgšties, 2,4-dimetoksifenilfosfininės rūgš-
 ties, 4-metoksifenilfosfininės rūgšties, 2,4-dimetoksi-
 fenilfosfoninės rūgšties, 2,6-dimetilfenilfosfoninės
 10 rūgšties, 2-benziloksifenilfosfoninės rūgšties, 2-
 metilfenilfosfoninės rūgšties ir 4-metoksifenil-
 fosfoninės rūgšties.

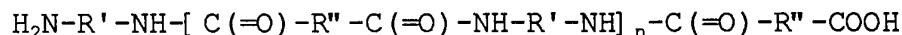
Pateikto būdo realizacijai tinka pakeisti fenilfos-
 foninės arba fenilfosfininės rūgšties dariniai, kurie
 15 polimerizacijos reakcijos sąlygomis lengvai hidroli-
 zuojasi iki pradinių rūgščių, pavyzdžiui, mono- ar di-
 esteriai arba mono- ar diamidai.

Katalizatoriai, naudojami šiame išradime aprašytame
 20 procese, yra arba lengvai prieinami cheminiai rea-
 gentai, arba preparatai, kuriuos lengvai galima gauti
 žinomais būdais. Tinkamas būdas gauti fosfoninės
 rūgšties katalizatorių yra fotocheminė atitinkamo
 halogenido reakcija su alkilfosfitu (Arbuzovo reakcija)
 25 ir tokiu būdu gauto fosfonitės rūgšties esterio
 hidrolizė (kaip pavyzdį žr. J.B. Plumb et al., J. Org.
 Chem., 27, 4711 (1962)). Tinkamiausias būdas gauti
 fosfininės rūgšties katalizatorių remiasi atitinkamo
 aromatininio junginio reakcija su fosforo trichloridu,
 30 dalyvaujant katalizatoriui ir tokiu būdu gauto
 aromatinio fosforo dichlorido hidrolize (žr., kaip
 pvz., Houben-Weyl, "Methoden Der Organischen Chemie",
 p. 294 ir toliau).

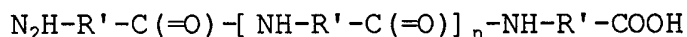
35 Pateiktame išradimo procese naudojami tradiciniai
 poliamidai. Poliamidai yra kondensacijos produktai,
 kuriuose pasikartojančios amidinės grupės yra

sudedamosios pagrindinės polimero grandinės dalys. Linijiniai poliamidai susidaro kondensuojantis bifunkciniams monomerams.

- 5 Paprasčiausią struktūrinę linijinio poliamido formulę galima pavaizduoti sekančiai:



10 arba



15 kur R' ir R'' yra linijinės arba šakotos alkileninės grupės, turinčios nuo 2 iki 12 anglies atomų; R'' taip pat gali būti aromatinė grupė, tokia kaip fenilenas arba naftalenas, o n parodo polimerizacijos laipsnį arba pasikartojančių grupių skaičių polimero grandinėje. Duotam poliamidui, pavyzdžiui, nailonui-20 6,6, n reikšmė turi būti tokia, kad molekulinis svoris sudarytų apie 15000 (esant. klamp. 40). Tinkami poliamidai yra nailonai, apimantys nailoną-6 ir nailoną-6,6, bet jais neapsiribojantys. Šių, o taip pat ir kitų žinomų nailonų, struktūra ir gamyba yra plačiai 25 aprašyta, ir, norint gauti daugiau informacijos, reikia žiūrėti patentus ir bendrąją literatūrą, pavyzdžiui, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd edition, John Wiley and Sons, pavadinimu "Polyamide 30 Fibers" (Poliamidiniai pluoštai), ir "Polyamide Plastics" (Poliamidinės plastmasės), o taip pat Encyclopedia of Textiles, Fibers and Non-Woven Fabrics, John Wiley and Sons, Inc., 1984, puslapiai 347-380, skirti poliamidiniam pluoštam. Norint pasiekti pateikto išradimo tikslą, tinkamiausias poliamidas yra 35 nailonas-6,6.

Poliamidų, naudojamų pateikto būdo realizavimui, lydymosi temperatūrų diapazonas yra, apytikriai, 80-360°C. Katalizatoriai, pagal pateiktą išradimą, naudojami, dažniausiai, temperatūrose, atitinkančiose poli-
5 amido lydymosi tašką arba aukštesnėse, tuo tarpu viršutinė temperatūros riba, kaip taisyklė, apibrėžiama polimero skilimo temperatūra. Nailono-6,6 atveju darbinė temperatūra lygi, apytikriai, 265-300°C, geriausiai, 270-295°C.

10 Kitu atveju, katalizatoriai taip pat gali būti naudojami temperatūrose, žemesnėse nei polimero lydymosi temperatūra, geriausiai, žemesnėse, apytikriai, 15°C. Tai leidžia išvengti darbo su lipnia, nepatogia
15 naudojimui mase. Pavyzdžiui, kadangi nailonas-6,6 lydosi 260°C temperatūroje tinkamiausias darbinės temperatūros intervalas, tuo atveju, kai katalizatorius naudojamas žemiau polimero lydymosi taško, lygus 170-245°C.

20 Reakcijos laikas yra pakankamas, kad gauti norimą molekulinės masės padidėjimą. Nailonui-6,6 norimas molekulinės masės padidėjimas paprastai yra nustatomas pagal santykinio klampumo pasikeitimą, kuris gali būti
25 intervale nuo 10 iki 600. Tai atitinka molekulinės masės pasikeitimą, apytikriai, nuo 15000 iki 45000 vienetų. Jeigu reakcija vyksta skystoje fazėje, geriausiai, kada reakcijos laikas yra, kaip taisyklė, apytikriai, nuo 1 iki 60 minučių. Reakcijoms,
30 vykstančioms kietoje fazėje tinkamiausias reakcijos laikas, bendru atveju, yra >15 minučių. Pridedamo į reakciją fosfoninio ir/arba fosfoninio katalizatoriaus kiekis yra pakankamas, kad užtikrintų katalitinį efektą, tinkamiausias fosfoninės arba fosfininės
35 rūgšties kiekis, pavyzdžiui, yra, apytikriai, ≥0,1 g/mol katalizatoriaus/vienam milijonui gramų poliamido. Be to, reakciją geriausiai vykdyti nekontaktuojant su oru,

pavyzdžiui, inertinių dujų aplinkoje, tokių kaip azotas, helis arba argonas.

5 Žemiau pateiktuose pavyzdžiuose temperatūros nurodytos Celsijaus laipsniais, visos dalys ir procentai nurodyti pagal svorį, išskyrus specialiai aptariamus atvejus.

10 Tiek katalizatoriai, panaudoti šiame išradime, tiek palyginamieji katalizatoriai buvo bandomi plėvelinės polimerizacijos reaktoriuose. Tai prietaisas mažų
nailono kiekių polimerizacijai, tokiose sąlygose, kada yra kontroliuojama temperatūra, vandens garų slėgis, reakcijos laikas; t.y., visi faktoriai, reikalingi amidinimo kinetikos nustatymui. Iš esmės, mažo molekulinio svorio nailono pavyzdys lydosi, esant pusiausvyriniam garų slėgiui, garų slėgis nukrenta ir reakcija sulėtėja iki to momento, kol pasiekama nauja pusiausvyra. Tada, remiantis santykinio klampumo pakitimų analize, galima nustatyti, kaip greitai
20 pavyzdys pasiekia naują pusiausvyrinę būseną, ir tokiu būdu nustatyti kinetinius ir katalitinius amidinimo faktorius. Svarbi plėvelinės polimerizacijos reaktoriaus ypatybė yra ta, kad nailono pavyzdžiai lydomi plačiose lėkštėse: tai leidžia nailonui pasiskirstyti 2
25 mm sluoksniu, kuris greitai gali reaguoti į garų slėgio pasikeitimą.

PAVYZDŽIAI

30 Bendra santykinio klampumo padidėjimo nustatymo metodika

35 Šešios lėkštelės, kiekvienoje iš kurių yra po 1 gramą nailono miltelių, turinčių katalizatorių, patalpinamos į nerūdijančio plieno kamerą su 5 ml vandens. Nailono pavyzdžiai išlydomi, ir, kaip galima greičiau, pasiekama reakcijos temperatūra, nuleidžiant reakcijos

kamerą į iš anksto įkaitintą iki 280°C smėlio vonią. Vanduo pradeda garuoti, sudarydamas reaktoriaus viduje garų atmosferą. Reaktoriuje esantis kontrolinis ventilis palaiko pastovų garų slėgį 780 mm. Kada reaktoriaus viduje temperatūra pasiekia, apytikriai, 280°C , smėlio vonios temperatūros kontrolė perjungiama į termoporą, esančią reaktoriaus viduje. Kad nusistovėtų stabili darbinė temperatūra $280\pm 1^{\circ}\text{C}$, reikia 45-60 minučių. Kai tik reaktoriaus temperatūra stabilizuojasi iki $280\pm 1^{\circ}\text{C}$, garų slėgis sumažinamas nuo 780 mm iki 100 mm, siekiant inicijuoti polimerizaciją. Polimerizacija vykdoma nurodytą laiko tarpą, po to ji nutraukiama greitai atšaldant. Polimeras sušoka į rupius miltelius, ir jo santykinis klampumas nustatomas 8,5% pagal svorį 6,6-nailono tirpale 90% skruzdžių rūgštyje (likęs H_2O) 25°C .

1-12 PAVYZDŽIAI

20 Buvo atliekami pagal aprašytą aukščiau metodiką, naudojant katalizatoriaus koncentracijas $10 \text{ g mol}/10^6$ gramų nailono-6,6. Reakcijos trukmė 5 minutės.

Pavyzdys/Katalizatorius	Sant. klampumo padidėjimas
A. Fenilfosfoninė rūgštis	47
B. Fenilfosfininė rūgštis	37
1. 2,4-dimetoksifenilfosfoninė rūgštis	508
2. 2-metoksifenilfosfoninė rūgštis	499
3. 4-metoksifenilfosfininė rūgštis	464
4. 2,4-dimetoksifenilfosfoninė rūgštis	333
5. 2,6-dimetilfenilfosfoninė rūgštis	307
6. 2-benziloksifenilfosfoninė rūgštis	283
7. 4-metoksifenilfosfoninės rūgšties diamidas	263
8. 2-metilfenilfosfoninė rūgštis	260

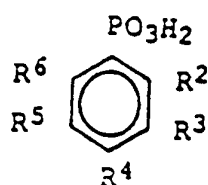
9. 4-metoksifenilfosfoninė rūgštis	257
10. 2-metoksifenildietilfosfonatas	255
11. 2,5-dimetilfenilfosfininė rūgštis	146
12. 2,5-dimetilfenilfosfoninė rūgštis	132

5 Gauti rezultatai aiškiai parodo, kad fenilfosfoninės arba fenilfosfininės rūgštys, kurių molekulėje orto- arba para-fenilo žiedo padėtyse yra elektrono donoriniai pakaitai, yra žymiai aktyvesni amidinimo katalizatoriai, kas patvirtina tą faktą, kad juos panaudojant santykinio klampumo padidėjimas yra 3-14 kartų didesnis, lyginant su nepakeistomis rūgštimis.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

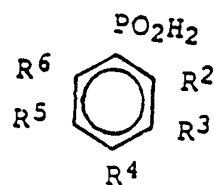
1. Poliamido molekulinio svorio padidavimo būdas, paremtas, iš esmės, poliamido kaitinimu, dalyvaujant katalizatoriui, siekiant gauti norimą molekulinės masės padidėjimą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad kaip katalizatorių, pagrindinai, naudoja vieną iš junginių, pažymėtų formulėmis A ir B:

10



15

A



B

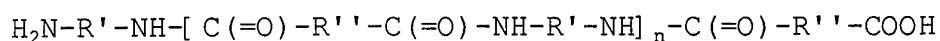
- kuriose R^2 , R^4 ir R^6 yra nepriklausomai parenkami iš grupės H, R_2N- , $RO-$, $RS-$, arba R, kuriose R yra C_xH_{2x+1} , o x yra nuo 1 iki 10, C_6H_5- ir $C_6H_5CH_2-$ su sąlyga, kad R^2 , R^4 , ir R^6 vienu metu negali būti vandenilis, ir, su toliau sekančiu apribojimu, kad tokiu atveju, kai molekulėje yra tik H arba R grupės, bent vienas iš R^2 arba R^6 yra R, R^3 ir R^5 yra nepriklausomai parinkti iš grupės H, R_2N- , $RO-$, RS arba R, kuriose R yra C_xH_{2x+1} , o x yra nuo 1 iki 10, C_6H_5- ir $C_6H_5CH_2-$.

2. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad R^2 ir R^4 yra CH_3O- , R^3 , R^5 ir R^6 yra H; R^2 yra CH_3O- ; R^3 , R^4 , R^5 ir R^6 yra H; R^4 yra CH_3O- ir R^2 , R^3 , R^5 ir R^6 yra H; R^2 ir R^5 yra CH_3- , ir R^3 , R^4 ir R^6 yra H.

3. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad pakeistos fenilfosfoninės ir fenilfosfininės rūgštys yra parenkamos iš 2-metoksifenilfosfoninės rūgšties, 2,4-dimetoksifenilfosfininės rūgšties, 4-metoksifenilfosfininės rūgšties, 2,6-dimetilfenilfosfo-

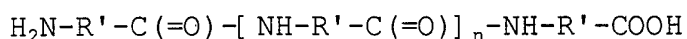
ninės rūgštis, 2- benziloksifenilfosfoninės rūgštis, 2-metilfenilfosfoninės rūgštis ir 4-metoksifenilfosfoninės rūgštis.

- 5 4. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad poliamidai yra parenkami iš poliamidų, turinčių tokias formules:



10

arba



- 15 kuriose R' ir R'' yra linijinės arba šakotos alkileninės grupės, turinčios nuo 2 iki 12 anglies atomų; R' taip pat gali būti aromatinė grupė, tokia kaip fenilenas arba naftalenas, o n parodo polimerizacijos laipsnį arba pasikartojančių polimero grandinėje grupių
20 skaičių.

5. Būdas pagal 4 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad poliamidas yra nailonas- 6,6.

- 25 6. Būdas pagal 5 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad nailonas-6,6 turi turėti molekulinę masę apie 15000 (santykinis klampumas 40).

7. Būdas pagal 4 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
30 tuo, kad poliamidų, kurie galėtų būti panaudoti šiam būdai, lydymosi temperatūrų intervalas yra, apytikriai, 80-360°C.

8. Būdas pagal 4 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
35 tuo, kad reakcijos trukmė skystoje fazėje yra nuo 1 iki 60 minučių.

9. Būdas pagal 4 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
tuo, kad reakcijoms, atliekamoms kietoje fazėje,
reakcijos laikas yra > 15 minučių.