

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

93 124

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 18.02.74 (P. 168921)

Pierwszeństwo:

Zgłoszenie ogłoszono: 01.10.75

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1977

MKP

C08g 20/38

Int. Cl².

C08G 69/48

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Mirosław Włodarczyk, Marek Szczepaniak

Uprawniony z patentu: Instytut Przemysłu Skórzanego, Łódź (Polska)

Sposób modyfikacji poliamidów

Przedmiotem wynalazku jest sposób modyfikacji poliamidów. Poliamidy liniowe wykazują szereg właściwości znacznie ograniczających zakres ich zastosowania. Są one trudnorozpuszczalne, posiadają wysoką temperaturę topnienia, dużą twardość i sztywność.

Istnieje wiele powszechnie znanych sposobów modyfikacji poliamidów, polegających na podstawieniu wodoru amidowego grupą hydroksy- lub alkoksymetylową.

W zależności od stopnia podstawienia uzyskuje się polepszenie rozpuszczalności produktów w pospolitych rozpuszczalnikach organicznych (metanol, etanol i ich mieszaniny z wodą lub chloroformem), obniżenie temperatury topnienia, zwiększenie elastyczności itp. W celu otrzymania N-alkoksymetylowej pochodnej stosuje się reakcję poliamidu z formaldehydem i alkoholem (z reguły metanolem lub etanolem) w roztworze kwasu mrówkowego. Sposób ten jest niedogodny, ze względu na małą stabilność poliamidu N-alkoksymetylowanego w silnie kwaśnym środowisku.

Znacznie wygodniejszym sposobem jest reakcja poliamidu rozpuszczonego w alkoholach chlorowanych w podwyższonej temperaturze (patent polski 56982). Zasadniczą wadą tego sposobu jest rozkład termiczny niektórych chlorowcoalkoholi w temperaturze reakcji z wydzielaniem chlorowodoru, który powoduje częściową degradację poliamidu i korozję aparatury.

Sposób według wynalazku polega na użyciu alkoholi fluorowanych zamiast chlorowanych. Alkohol fluorowany spełnia jednocześnie rolę rozpuszczalnika i substratu. Alkohole fluorowane są stabilne w podwyższonej temperaturze i nie powodują degradacji polimeru. Stosuje się takie alkohole, jak np. 2,2,2-trójf fluoroetanol, 1,1,1,3,3,3-sześciofluoropropanol – 2 lub 2,2,2,3,3,3 - czterofluoropropanol – 1.

Poliamid rozpuszcza się w alkoholu fluorowanym, a jednocześnie przygotowuje się roztwór formaldehydu w alkoholu fluorowanym z dodatkiem niewielkiej ilości katalizatora kwaśnego. Najczęściej stosuje się w tym celu silne kwasy nieorganiczne, najlepiej kwas fosforowy. Do roztworu poliamidu dodaje się roztwór formaldehydu i prowadzi reakcję przy ciągłym mieszaniu w temperaturze 25–100°C przez 15–90 minut lub na poliamid stały działa się tym roztworem w temperaturze 25–100°C, przez 60–180 minut.

Produkt po reakcji wytrąca się w wodzie, kilkakrotnie przemywa i poddaje stabilizacji w celu uniknięcia możliwości jego sieciowania podczas przechowywania czy ogrzewania. Stabilizację prowadzi się ogólnie znanym sposobem, polegającym na ogrzewaniu produktu modyfikacji w środowisku alkalicznym.

Poliamid N-fluoroalkoksymetylowany, otrzymany według wynalazku, charakteryzuje się dobrą rozpuszczalnością w niższych alkoholach alifatycznych i niską temperaturą topnienia, a folie z niego wykonane wykazują wysoką elastyczność oraz niepalność. Zakres zmiany właściwości produktu zależy od stopnia podstawienia (tabela).

Tabela

Zmiana właściwości produktów reakcji polikaproamidu z formaldehydem i trójfluoroetanolem w zależności od stopnia podstawienia.

Stopień podstawienia %	Temperatura topnienia °C	Wytrzymałość na zerwanie kg/cm ²	Wydłużenie przy zerwaniu %
17,2	181 – 183	85,0	105
28,4	164 – 166	58,0	180
42,1	103 – 105	5,6	285

Przykład I. 11,3 g polikaproamidu rozpuszcza się w 150 g 2,2,2-trójfluoroetanolu w temperaturze 75°C. Jednocześnie rozpuszcza się 24 g paraformaldehydu w 80 g 2,2,2-trójfluoroetanolu z dodatkiem 0,4 ml stężonego kwasu ortofosforowego. Po dodaniu roztworu paraformaldehydu prowadzi się reakcję przez 60 minut w temperaturze 75°C. Produkt po reakcji wytrąca się w 1000 ml wody destylowanej i przemywa kilkakrotnie wodą. Następnie wytrąconą lepłą masę rozpuszcza się w 50 ml alkoholu etylowego, doprowadza pH roztworu do 8,5 – 9,0 za pomocą 1 n wodorotlenku sodowego i całość ogrzewa przez 30 minut w temperaturze 40°C. Po stabilizacji produkt wytrąca się ponownie w wodzie destylowanej, przemywa i suszy w suszarce próżniowej do stałej masy.

Otrzymany N-trójfluoroetoksymetylopolikaproamid zawiera 16,4% fluoru, co odpowiada stopniowi podstawienia 49,6%.

Przykład II. Przygotowuje się roztwór 18 g paraformaldehydu w 220 g 1,1,1,3,3,3-sześciofluoropropanolu – 2 z dodatkiem 0,4 ml stężonego kwasu ortofosforowego. Następnie dodaje się go do 11,3 g polikaproamidu w postaci stałej i prowadzi reakcję w temperaturze 75°C przez 120 minut. Produkt wytrąca się, oczyszcza i stabilizuje w sposób identyczny jak w przykładzie 1.

Otrzymany N-sześciofluoropropoksymetylopolikaproamid zawiera 26,3% fluoru, co odpowiada stopniowi podstawienia 42,5%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób modyfikacji poliamidów, z n a m i e n n y t y m, że poliamid rozpuszcza się w alkoholu fluorowanym, dodaje roztwór formaldehydu w alkoholu fluorowanym z dodatkiem katalizatora kwaśnego i prowadzi reakcję w temperaturze 25 – 100°C w czasie 15–90 minut.

2. Sposób modyfikacji poliamidów, z n a m i e n n y t y m, że na poliamid w postaci stałej działa się roztworem formaldehydu w alkoholu fluorowanym z dodatkiem katalizatora kwaśnego w temperaturze 25 – 100°C w czasie 60–180 minut.