



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

216 594

(11) (B1)

(61)
(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 17 03 81
(21)PV 1939-81

(51) Int. Cl.³
C 08 J 3/04
// C 08 L 77/02

(40) Zveřejněno 31 12 81
(45) Vydáno 01 10 84

(75)

Autor vynálezu KONDELÍKOVÁ JAROSLAVA ing.CSc., KARHAN FRANTIŠEK, PRAHA
PROKOPOVÁ IRENA ing., NERATOVICE, ALIJEV RIZO ing., LENINGRAD, GOMOLA RUDOLF,
STRAKONICE, KRÁLÍČEK JAROSLAV ing. DrSc., PRAHA

(54) Způsob přípravy disperzí a past na bázi polyamidů

Vynález se týká způsobu přípravy disperzí, past, který spočívá v tom, že se 0,1 až 900 g práškových polyamidů nebo kopolyamidů na bázi laktamů, -aminokyselin, obsahující chemicky vázanou kyselinu fosforečnou v kapalinu disperguje nebo rozpustí ve 100 ml kapaliny. Kopolyamidy, obsahující chemicky vázanou kyselinu fosforečnou se rozpouští v alkoholech nebo jejich směsích při jejich bodu varu a chladí se na teplotu místnosti. Výhodné je použití práškového polyamidu nebo kopolyamidu na bázi laktamů -aminokyselin, které obsahují 1 až 3 % mol chemicky vázané kyseliny fosforečné, přičemž polymerační stupeň se pohybuje v rozmezí 40 až 100.

Vynálezu je možno použít k výrobě ochranných nátěrů, folií, adheziv, k povrchové úpravě syntetických kůží, k flegmatizaci traskavin a podobně.

Vynález se týká přípravy disperzí a past na bázi polyamidů.

Lineární substituované homopolyamidy, připravené polymerací laktamů ω -aminokyselin nebo polykondenzací diaminů s dikyselinami jsou nerozpustné v běžných rozpouštědlech a to i při vyšších teplotách. Rozpouštějí se pouze v minerálních kyselinách, fenolech a jejich derivátech, některých perfluorovaných alkoholech a podobně. Zvýšení rozpustnosti v běžných rozpouštědlech, například alkoholech, ketonech, chlorovaných uhlovodících a podobně lze dosáhnout pouze chemickou modifikací, to znamená zásahem do pravidelné struktury řetězce polyamidu. V úvahu připadá buď substituce na polyamidovém řetězci nebo kopolymerace dvou a více polyamidotvorných monomerů eventuelně kombinace obou metod. Tyto roztoky polyamidů se pak obvykle používají rovněž k přípravě polyamidových disperzí, které jsou označovány jako tzv. disperze /z alkoholického roztoku kopolyamidu se po přidání emulgátoru připraví disperze přidáním vody a oddestilováním alkoholu/. V alkoholech rozpustné kopolyamidy ztrácejí však poněkud některé vlastnosti homopolyamidů, dochází především k poklesu hodnot mechanických vlastností. Je tedy zřejmé, že příprava polyamidových disperzí je dosud ne zcela vyřešeným problémem.

Uvedené nedostatky odstraňuje dále popsáný způsob přípravy polyamidových disperzí, past a transparentních folií. Jeho podstata spočívá v tom, že se 0,1 až 900 g práškových polyamidů nebo kopolyamidů na bázi laktamů ω -aminokyselin, obsahující vázanou kyselinu fosforečnou disperguje nebo rozpustí krátkým zamícháním nebo rozetřením ve 100 ml kapaliny, tvořené s výhodou vodou, popřípadě látkami ze skupiny chlorovaných alifatických uhlovodíků, aromatických uhlovodíků, alifatických a aromatických alkoholů a ketonů nebo jejich směsí. Kopolyamidy, obsahující chemicky vázanou kyselinu fosforečnou se s výhodou rozpouští v nižších alkoholech s počtem uhlíků 1 až 3 při jejich bodu varu a ochlazením na teplotu místnosti se vytvoří stabilní disperze.

Zvláště výhodné je použití práškového polyamidu nebo kopolyamidu na bázi laktamů u aminokyselin, který obsahuje 1 až 3 % mol chemicky vázané kyseliny fosforečné, přičemž jeho polymerní stupeň se pohybuje v rozmezí 40 až 100.

Účinek způsobu spočívá v tom, že polyamidy a kopolyamidy, obsahující vázanou kyselinu fosforečnou, jsou její přítomností v řetězcích makromolekul hydrofilizovány a v důsledku toho mají schopnost tvořit ve vodě, alkoholech a dalších rozpouštědlech stabilní disperze a pasty bez přísadky stabilizátorů disperze pouhým zamícháním polyamidu a rozpouštědla. Výhodou způsobu je možnost přípravy disperzí z homopolyamidů, které si zachovávají na rozdíl od kopolyamidů své vynikající mechanické vlastnosti. Popsaných polyamidových disperzí je možno použít k výrobě ochranných nátěrů, folií, adheziv, k povrchové úpravě syntetických kůží, k flegmatizaci třaskavin a podobně.

Polyamidy, obsahující vázanou kyselinu fosforečnou lze připravit polymerací nebo kopolymerací laktamů ω -aminokyselin obecného vzorce $\text{NH} - (\text{CH}_2)_x - \text{CO}$, kde x je 3 až 11 za iniciace solmi bezvodé kyseliny fosforečné s laktamy ω -aminokyselin obecného vzorce $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{NH} - (\text{CH}_2)_x - \text{CO}$, kde x je 3 až 11.

K přípravě polyamidů, obsahujících vázanou kyselinu fosforečnou, je možno rovněž použít namísto uvedených laktamů nebo spolu s uvedenými laktamy odpadní směs oligomerů a 6-kaprolaktamu z výroby polyamidu 6.

Polymerní stupeň závisí na použité koncentraci iniciátoru a stoupá s jeho klesající koncentrací. Výhodné je použití vyšších koncentrací iniciátoru, neboť čím jsou řetězce polymeru

kratší, tím obsahují více vázané kyseliny fosforečné a tím snadněji tvoří disperze. Na druhé straně však s klesajícím polymeračním stupněm dochází ke zhoršování mechanických vlastností. Optimální polymerační stupeň se pohybuje v rozmezí 40 až 100, odpovídá mu výchozí koncentrace iniciátoru 6 až 2 % mol a obsah kyseliny fosforečné, vázané v polymeru 3 až 1 % mol.

Polyamidy, zejména polymery a kopolymery 6-kaprolaktamu je nutno zbavit nezreagovaných nízkomolekulárních podílů extrakcí například vodou. Přitom lze v závislosti na polymeračním stupni, a při polymeračním stupni asi 100 a nižším, získat polymer přímo ve formě prášku. Jemnější prášky je však lépe připravit buď mletím nebo rozpouštěním a roztavením 6-kaprolaktamu a následujícím vysrážením vodou ve formě prášku. Stabilita disperzí je závislá na velikosti a povrchu částic práškového polyamidu a klesá s jejich stoupející velikostí.

Způsob podle vynálezu je dále blíže popsán na několika příkladech provedení.

Příklad 1

Polyamid 6, obsahující 2,5 % mol vázané kyseliny fosforečné (připravený pětihodinovou polymerací 6-keprolaktamu při 260 °C, iniciovanou 5 % mol $H_3PO_4 \cdot NH-(CH_2)_5-CO$, následující extrakcí vodou a vysoušením) o polymeračním stupni $P = 50$ byl jemně rozetřen a přidán do vody v množství odpovídajícím 10 % disperzi. Po krátkém zamíchání při normální teplotě vznikla stabilní disperze. Bylo-li k polyamidu, připravovaném popsáním způsobem přidáno 10 % hmot vody, vznikla pasta. Naproti tomu polyamid 6, připravený za iniciace kyselinou 6-aminokapronovou (t.zv. hydrolytický polyamid) nebo aniontovou polymerací a převedený do práškové formy po zamíchání ve vodě okamžitě sedimentoval.

Příklad 2

Polyamid 6, obsahující 1 % mol vázané kyseliny fosforečné, o polymeračním stupni $P = 100$ byl za míchání rozpuštěn v pětinasobném množství 6-keprolaktamu při 150 °C pod inertní atmosférou. Směs byla po ochlazení na teplotu místnosti rozmíchána ve vodě; vyloučený polyamid ve formě jemného prášku byl oddělen filtrací. Disperze byla připravena krátkým rozmícháním 1 g prášku v 90 ml vody, pasta rozetřením 1 g polyamidu v 1 ml vody.

Ke 100 g disperze bylo přidáno 10 ml ethylenglykolu a směs vylita na hodinové sklo. Po odpaření vody při 80 °C a posléze ethylenglykolu při 150 °C byla získána transparentní folie.

Příklad 3

Polyamid 8, obsahující 1,2 % mol vázané kyseliny fosforečné, o polymeračním stupni $P = 117$ byl převeden do práškové formy postupem podle příkladu 2; 2 g prášku byly rozmíchány v 50 ml ethanolu za vzniku stabilní disperze.

Příklad 4

Polyamid 12, obsahující 3 % mol vázané kyseliny fosforečné, o polymeračním stupni $P = 40$ byly v množství 5 g po rozetření rozmíchány v 50 ml toluenu za vzniku stabilní disperze. Stabilní disperze vznikla rovněž po rozmíchání 1 g polyamidu 12 v 50 ml chloroformu.

Příklad 5

Kopolyamid, obsahující 2 % mol vázané kyseliny fosforečné (připravený dvanáctihodinovou kopolymerací směsí 30 % mol 6-keprolaktamu, 33 % mol 8-oktanlaktamu, 33 % mol 12-dodekanlaktamu a 4 % mol $H_3PO_4 \cdot NH-(CH_2)_5-CO$ při 260 °C) byl rozpuštěn v methanolu za varu (1 g/100 ml). Po ochlazení na laboratorní teplotu vznikla stabilní disperze.

Příklad 6

Kopolyamid, obsahující 5 % mol vázané kyseliny fosforečné (připravený 8 hodinovou polymera-
rací 12-dodekanlaktamu v přítomnosti 10 % mol $H_3PO_4 \cdot NH-(CH_2)_5-CO$ při 270 °C) byl rozpuštěn
ve směsi n-propanol-benzylalkohol (2:1) za varu (lg/100 ml). Po ochlazení na teplotu místnosti
vznikla stabilní disperze.

Příklad 7

Kopolyamid, připravený podle příkladu 6 byl rozdrčen v mixéru; po rozmíchání 50 g prášku
v 100 ml acetonu vznikla stabilní disperze.

Příklad 8

Polyamid 6, obsahující 0,5 % mol vázané kyseliny fosforečné o polymeračním stupni $P=180$
byl za míchání rozpuštěn v pětinašobném množství 6-keprolaktamu při 150 °C pod inertní atmos-
ferou. Směs byla po ochlazení na teplotu místnosti rozmíchána ve vodě a prómýta opakovaně
vodou; vyloučený polyamid ve formě jemného prášku byl oddělen filtrací. Disperze nebo pasta
byla připravena podle příkladu 2.

Příklad 9

Polyamid 6, obsahující 6 % mol vázané kyseliny fosforečné o polymeračním stupni $P=35$ byl
jemně rozetřen a přidán do vody v množství, odpovídajícím 15 %ní disperzi. Po krátkém zamí-
chání při normální teplotě vznikla stabilní disperze.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy disperzí a past na bazi polyamidů, vyznačující se tím, že se 0,1 až 900 g
práškových polyamidů nebo kopolyamidů na bazi laktamů ω -aminokyselin obsahujících chemicky
vázanou kyselinu fosforečnou disperguje nebo rozpustí ve 100 ml kapaliny, tvořené s výhodou
vodou, popřípadě látkami ze skupiny chlorovaných alifatických uhlovodíků, aromatických uhlo-
vodíků, alifatických a aromatických alkoholů a ketonů.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že práškové kopolyamidy, obsahující chemicky váza-
nou kyselinu fosforečnou rozpustí v alkoholech nebo jejich směsích při jejich bodu varu
a ochladí se na teplotu místnosti.
3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že se v kapalině disperguje nebo rozpustí práš-
kový polyamid nebo kopolyamid na bazi laktamů ω aminokyselin obsahující 1 až 3 % mol chemicky
vázané kyseliny fosforečné, přičemž polymerační stupeň se pohybuje v rozmezí 40 až 100.