

URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

56982

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 01.III.1966 (P 113 249)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 25.III.1969

Kl. 39 ~~10~~

MKP C 08 g

UKD

Twórca wynalazku: dr inż. Mirosław Włodarczyk

Właściciel patentu: Politechnika Łódzka (Katedra Technologii Organicznej), Łódź (Polska)

Sposób modyfikacji poliamidów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób modyfikacji poliamidów. Proces modyfikacji przedstawiony jest za pomocą równania, pokazanego na rysunku, w którym „n” i „m” są równe 2 lub więcej, a ROH jest chlorowanym alkoholem alifatycznym.

Poliamidy charakteryzują się stosunkowo niewielką zdolnością do reakcji. Znacznie łatwiej reagują poliaminoamidy dzięki obecności w łańcuchu drugorzędowej grupy aminowej. W reakcji z epichlorohydryną (patent amerykański 3.197.427 i 3.215.654) powstają żywice poliaminoamidowo-epichlorohydrynowe, rozpuszczalne w wodzie. Podobnie i poliamidy modyfikowane odznaczają się lepszą rozpuszczalnością, elastycznością i niższą temperaturą topnienia. Najważniejszą pod względem technicznym zmianą własności poliamidów modyfikowanych jest wzrost rozpuszczalności i łatwość z jaką przechodzą w postać nierozpuszczalną i nietopliwą. Służą one do wyrobu folii, sztucznej skóry, kleju i środków impregnujących.

Znany sposób modyfikacji poliamidów polega na otrzymywaniu N-alkoksyalkilowanych poliamidów przez ogrzewanie substratów w roztworze kwasu organicznego pod ciśnieniem normalnym. Jest on niedogodny z uwagi na znaczną degradację poliamidu w środowisku kwaśnym, łatwość żelowania roztworu oraz uciążliwe wyodrębnianie produktu końcowego. W praktyce stosuje się jako rozpuszczalniki poliamidów kwas mrówko-

2

wy o stężeniu 85—95% lub lodowaty kwas octowy. Do roztworu poliamidu w kwasie mrówkowym dodaje się roztwór formaldehydu w alkoholu metylowym w temperaturze 60°C. Całość ogrzewa się w tej temperaturze w ciągu około 30 minut. Otrzymany poliamid N-metoksymetylowany jest nietrwały w środowisku kwaśnym, dlatego roztwór poreakcyjny należy szybko rozcieńczyć acetonem, ochłodzić i zobojętnić za pomocą amoniaku. Wydzielające się przy tym duże ilości ciepła stwarzają konieczność energicznego chłodzenia mieszaniny tak, aby temperatura nie przekraczała 5—10°C. Powstający ubocznie w znacznych ilościach mrówczan amonu stwarza dodatkowe kłopoty przy regeneracji nieprzereagowanych substratów.

Inny znany sposób otrzymywania poliamidów N-alkoksyalkilowanych wymaga stosowania zwiększonego ciśnienia rzędu kilkudziesięciu atmosfer i temperatury w granicach 120—150°C, co zmusza do użycia skomplikowanej i kosztownej aparatury ciśnieniowej.

Sposobem według wynalazku poliamid rozpuszcza się w temperaturze normalnej lub podwyższonej w alkoholu chlorowanym, który jest jednocześnie rozpuszczalnikiem i substratem. Stosuje się chloroalkohole trwałe lub ulegające niewielkiemu rozkładowi w temperaturze poniżej 100°C, takie jak 2-chloroetanol, 4-chlorobutanol, 1-chloro-propanol-2, 1,3-dwuchloropropanol-2, 2,2,

2-tróchloroetanol i 2-tróchloro-metylopropanol-2. Następnie do roztworu poliamidu w chloroalkoholu wprowadza się roztwór formaldehydu w chloroalkoholu z dodatkiem katalizatora kwaśnego lub bez katalizatora i ogrzewa roztwór w temperaturze 60—90° w czasie 30—60 minut. Wyodrębnianie i oczyszczanie produktu modyfikacji przeprowadza się znanymi metodami.

Jako katalizatory stosuje się zarówno kwasy nieorganiczne jak kwas solny, siarkowy lub fosforowy, jak i kwasy organiczne np. kwas para-toluenosulfonowy. Katalizatorów nie dodaje się w przypadku użycia chloroalkoholu łatwo odszczepiającego chlorowódor w podwyższonej temperaturze, ponieważ powstający chlorowódor spełnia funkcję katalizatora w procesie modyfikacji. Nie jest konieczne dodawanie katalizatora w przypadku użycia takich chloroalkoholi jak 2-chloroetanol, 4-chlorobutanol lub 1-chloropropanol-2, które podczas ogrzewania w temperaturze 90—100°C ulegają powolnemu rozkładowi z wydzielaniem chlorowodoru.

Dodatek akceptora chlorowodoru, aminy organiczne, pozwala na kontrolę przebiegu procesu w temperaturze powyżej 100°C. Wówczas chlorowódor powstający z rozkładu chloroalkoholu w czasie rozpuszczania poliamidu wiąże się z aminą, a niewielkie ilości chlorowodoru powstające w czasie procesu modyfikacji umożliwiają jego łagodny przebieg. Rozkład chloroalkoholi nawet w podwyższonej temperaturze jest reakcją powolną, co umożliwia otrzymanie poliamidów N-chloroalkoksymetylowanych.

Otrzymany sposobem według wynalazku poliamid N-chloroalkoksymetylowany oprócz możliwości rozpuszczania go w niższych alkoholach alifatycznych oraz ich mieszaninach z wodą lub chloroformem charakteryzuje się nadto niepalnością.

W celu zapobieżenia utraty rozpuszczalności na skutek sieciowania, modyfikowany według wynalazku poliamid N-chloroalkoksymetylowany należy poddać stabilizacji. Stabilizacja polega na ogrzewaniu w temperaturze 40—50°C alkoholowego roztworu produktu modyfikacji z dodatkiem wodnego roztworu węglanu lub wodorowęglanu sodowego w czasie 5—10 minut. W czasie ogrzewania następuje odszczepienie grup hydroksymetylowych od poliamidu modyfikowanego. Obecność ich powoduje sieciowanie polimeru podczas suszenia lub nawet w czasie dłuższego przechowywania w temperaturze pokojowej i wskutek tego następuje utrata rozpuszczalności. Produkty stabilizowane są rozpuszczalne w mieszaninie chloroformu i metanolu (60 : 40 objętości) po długim nawet przechowywaniu, ponad jeden rok.

Przykład I 5,65 g (0,05 mola jednostki podstawowej) polikaproamidu rozpuszcza się w 50 g chlorohydryny etylenowej, nieoczyszczonej (pH = 3,5) w temperaturze 95°C. Oddzielnie rozpuszcza się 12,0 g (0,4 mola) paraformaldehydu w 30 g chlorohydryny etylenowej. Katalizatora nie dodaje się. Całość ogrzewa się w ciągu 45 minut w temperaturze 90°C. Po tym czasie roztwór poreakcyjny dodaje się powoli, przy jednoczesnym mieszaniu, do 300 ml 50%-owego roztworu wodnego acetonu. Wytrącony produkt rozpuszcza się w 50 ml metanolu, dodaje 7 ml wodnego roztworu wodorowęglanu sodowego i ogrzewa się w temperaturze 50°C w ciągu 5 minut. Po ochłodzeniu roztworu produkt modyfikacji wytrąca się za pomocą 150 ml acetonu. Po odsączeniu produkt suszy się w temperaturze 50°C i przy ciśnieniu 30 mm Hg do stałego ciężaru. Otrzymany N-chloroetoksymetylopolikaproamid zawiera 9,7% chloru. Obliczony stąd stopień podstawienia wynosi 41,2% molowych.

Przykład II 5,65 g (0,05 mola jednostki podstawowej) polikaproamidu rozpuszcza się w 90 g dwuchlorohydryny glicerynowej w temperaturze 90°C. Oddzielnie rozpuszcza się 9,0 g (0,3 mola) paraformaldehydu w 39 g dwuchlorohydryny glicerynowej z dodatkiem 0,2 ml kwasu ortofosforowego o gęstości 1,7 g/cm³. Całość ogrzewa się w ciągu 30 minut w temperaturze 80°C. Po tym czasie roztwór poreakcyjny dodaje się powoli, z mieszaniem, do 800 ml 50%-owego roztworu wodnego acetonu. Wytrąconą lepłą masę oddziela się po ochłodzeniu przez dekantację, a następnie rozpuszcza w 80 ml alkoholu etylowego. Po rozpuszczeniu dodaje się 2 ml 25%-owego roztworu wodnego amoniaku. Następnie produkt modyfikacji wytrąca się przez powolne dodawanie 400 ml 50%-owego roztworu wodnego acetonu podczas intensywnego mieszania. Po odsączeniu produkt suszy się w temperaturze 50°C i przy ciśnieniu 35 mm Hg do stałego ciężaru. Otrzymany N-dwuchloroizopropoksymetylopolikaproamid zawiera 15,5% chloru. Obliczony stąd stopień podstawienia wynosi 35,6% molowych.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób modyfikacji poliamidów, **znamienny tym**, że poliamid rozpuszcza się w alkoholu chlorowanym, dodaje się roztwór formaldehydu w chloroalkoholu z dodatkiem katalizatora kwaśnego lub bez, po czym mieszaninę ogrzewa się w temperaturze 60—90°C w czasie 30—60 minut, a następnie produkt wyodrębnia się i oczyszcza znanymi sposobami.

