



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

226632

(11) (81)

(22) Prihlášené 04 12 81
(21) (PV 8985-81)

(51) Int. Cl.³
C 08 G 69/40
C 09 K 3/16

(40) Zverejnené 24 06 83

(45) Vydané 15 02 86

(75)
Autor vynálezu

BENICKÝ MILAN ing. CSc., POPRAD, DROBNÝ MICHAL ing., SVIT,
BENICKÁ EVA ing. CSc., POPRAD, FINKA KAMIL ing., DUBEŇ JÁN, SVIT

(54) Zmesné antistatické modifikátory polyamidov na báze polyéteramidov

1

Predmetom tohoto vynálezu sú zmesné antistatické modifikátory polyamidov na báze polyéteramidov.

Antistatické modifikátory sú látky, ktoré pri pridaní do polyméru znižujú vytváranie elektrostatického náboja na jeho povrchu. Sú to spravidla látky s pomerne vysokým obsahom polárnych skupín, ktoré zvyšujú vodivosť modifikovaného materiálu. Pravidelnou súčasťou väčšiny antistatických modifikátorov sú látky s obsahom polyglykolových článkov. Samotné polyglykoly sa samé o sebe vyznačujú dobrým antistatickým účinkom. Nespĺňajú však ďalšie požiadavky kladené na modifikátory, predovšetkým odolnosť voči strate antistatických vlastností textilných výrobkov z modifikovaných polyamidov pri ich praní.

Dosiahnutie zlepšenej stálosti a ďalších vlastností, požadovaných od dobrých modifikátorov, sa sleduje použitím rôznych derivátov, zlúčenín a zmesi polyglykolov. Do tejto kategórie modifikátorov patria medzi inými polyéterestery, polyéteramidy a polyéteresteramidy. Odolnosť týchto látok voči vypieraniu je daná predovšetkým ich makromolekulovým charakterom a obsahom molekulových segmentov s povahou polyamidov, ktoré zvyšujú afinitu modifikátora k samotnému polyméru.

Uvedené skupiny látok sa antistatickou účinnosťou a jej stálosťou zaraďujú k dobrým modifikátorom polyamidových vlákien a výrobkov. Majú pritom však aj viaceré nevhodné vlastnosti. Tieto spočívajú hlavne v nárokoch na podmienky prípravy a kvalitu východiskových surovín a v náročnosti na technické prevedenie modifikácie pri ich použití. Každá z uvedených skupín sa v tomto smere vyznačuje osobitnými problémami vyplývajúcimi zo súboru ich fyzikálnych a chemických vlastností, daných kombináciami esterových a amidických skupín a polyalkylénglykolových reťazcov. Vysokomolekulové polyéterestery sú pomerne náročné na ich

226632

prípravu a nemajú také funkčné skupiny, ktoré by zaistovali ich dostatočnú afinitu k modifikovanému polyméru. Trvanlivosť ich účinkov možno síce zvýšiť tepelnou úpravou nimi modifikovaných vlákien. Toto však komplikuje postup modifikácie.

Polyéteramidy sa vyznačujú dostatočnou stálosťou účinku. Ich príprava, predovšetkým v požiadavkách na vákuum je jednoduchšia ako v predchádzajúcom prípade. Na druhej strane príprava východiskového diaminoderivátu polyalkylénglykolu je podstatne náročnejšia ako príprava samotného polyalkylénglykolu. Technická aplikácia obidvoch skupín doterajšími postupmi do polyméru je pomerne náročná.

Polyéteresteramidy sú kombináciou obidvoch predchádzajúcich skupín modifikátorov a spájajú ich prednosti i nedostatky. V ich zložení je oproti polyéteramidom časť diamínopolyalkylénglykolu nahradená dostupnejším a lacnejším polyalkylénglykolom. Spôsob ich prípravy je pomerne zložitý. Pripravujú sa spravidla v dvoch stupňoch, v ktorých voľbou podmienok a reakčných zložiek vznikajú osobitné esterové a amidické skupiny. Podmienky prípravy sú pritom podstatne náročnejšie ako pri príprave polyéteramidov. Aplikácie modifikátorov tohoto kombinovaného typu je v spôsobe prevedenia i v potrebnom aparátúrnom vybavení prakticky rovnako náročná ako aplikácia polyéteramidov. Úsilie odstrániť uvedené nedostatky je doteraz trvalým podnetom pre vývoj dostupných a lacných modifikátorov so zlepšenými aplikačnými a užitkovými vlastnosťami a so zvýšenou odolnosťou voči vypieraniu.

Na základe experimentálnych sledovaní sa podarilo pripraviť nový druh modifikátora kombinovaného typu, v ktorom sa uplatňujú éterové, amidické a v určitej miere esterové skupiny. Jeho príprava a spôsob použitia sú jednoduchšie ako u doterajších modifikátorov.

Výhodnými antistatickými modifikátormi polyamidov na báze polyéteramidov sa podľa tohoto vynálezu ukázali polykondenzáty zmesi, v ktorej vystupujú nasledujúce základné zložky: 40 až 75 % hm. alfa-, omega-diamínopolyetylénglykolu o relat. mol. hmotnosti 800 až 4 000, >0 až 20 % hm. nesubstituovaného polyalkylénglykolu o relat. mol. hmotnosti 800 až 4 000, 1 až 1,3 ekvivalentu kyseliny adipovej, alebo jej funkčného derivátu na použitý diaminopolyetylénglykol a zvyšku do 100 % epsilon-kaprolaktámu. Navrhované modifikátory sa pripravujú spravidla jednostupňovou polykondenzáciou za tlaku do 0,7 MPa.

Použitie množstvo polyalkylénglykolových zložiek modifikátora, nižšia reaktivita nesubstituovaného polyalkylénglykolu a v podstatnej miere reakčné podmienky polykondenzácie vedú k tomu, že časť polyalkylénglykolu ostáva nezreagovaná, alebo tvorí koncové články polymérnych reťazcov modifikátora. Reakčné podmienky polykondenzácie sa prakticky zhodujú s podmienkami prípravy polyamidu. Uvažované vákuum sa podstatne líši od hlbokého vákua pri príprave polyesterov a odráža sa v tom, že v hotovom produkte - modifikátore sú esterové väzby slabo zastúpené a len málo menia polyéteramidový charakter modifikátora. Takáto účasť polyalkylénglykolu na tvorbe modifikátora sa ukázala výhodná. Prednosti navrhnutého postupu pri príprave modifikátora, jeho vlastnostiach a možnostiach použitia možno zhrnúť nasledovne: časť surovín pre prípravu polyéteramidu sa nahradí dostupnejšou a lacnejšou látkou, prítomnosť polyalkylénglykolov sa v každom prípade premietne do zníženia teploty tavenia modifikátora, keď je polyalkylénglykol prítomný v dvoch formách, t. j. čiastočne viazaný v hlavných reťazcoch modifikátora a voľný, alebo viazaný v nízkomolekulových zlúčeninách, potom je zníženie teploty tavenia výraznejšie. To sa odráža v možnosti zjednodušenia aplikácie modifikátora a pri zohľadnení ďalších požiadaviek v možnosti jeho pridávania do monoméru. Modifikátor možno aplikovať do polyméru alebo aj do monoméru - kaprolaktámu. V druhom prípade možno výhodne vo východiskovej zmesi pre prípravu modifikátora vynechať prídavok epsilon-kaprolaktámu.

Antistatická účinnosť navrhovaného modifikátora je veľmi dobrá. Priaznivo sa pri nej prejavuje skutočnosť, že modifikátor je zmesou makromolekulových polyéteramidov, s prímiesou polyéteresteramidov a pohyblivejších nízkomolekulových nezreagovaných polyglykolov a ich nízkomolekulových reakčných splodín. Nízkomolekulové zložky modifikátora zaistujú

v dôsledku vyššej pohyblivosti a migrácie dostatočnú koncentráciu vodivých prímiesí v povrchovej vrstve vlákien a tým antistatické vlastnosti modifikovaných vlákien. Na druhej strane zmesný charakter modifikátora bráni rýchlemu úbytku týchto ľahkých rozpustných zložiek tým, že tieto sú zadržované afinnými silami ostatných zložiek modifikátora. Toto pôsobenie je pri navrhnutom postupe podstatne vyššie ako vo fyzikálnej zmesi pripravenej zmiešaním polyéteramidov, resp. makromolekulových polyéteresteramidov a polyglykolov aj vtedy, ak sa takáto zmes pripraví zmiešaním roztokov uvažovaných zložiek a odparením rozpúšťadla. Táto zvýšená afinita je zrejme spôsobená tým, že pri príprave modifikátora polykondenzáciou vzniká konglomerát látok s rôznorodými kombináciami funkčných skupín a táto zmes má výhodnejšie vlastnosti ako fyzikálna zmes pripravená po prevedení polykondenzácie aj ako čisté polyéteramidy.

Pr í k l a d 1

Zmes 16 g diamínopolyetylén glykolu s relat. mol. hmotnosťou cca 1 600, 6 g polyglykolu s relat. mol. hmotnosťou cca 1 500 a 1,7 g kyseliny adipovej sa 4 hod polykondenzovala pri teplote cca 253 °C. Reakčný produkt v množstve 1 g sa pridal ku 30 g kyseliny aminokaprónovej a zmes spolýkondenzovala pri podmienkach zhodných s podmienkami uvedenými vyššie. Zo vzniknutého modifikovaného polyamidu sa pripravili vlákna so zníženou tvorbou statického náboja.

Pr í k l a d 2

Zmes 1 600 g diamínopolyetylén glykolu s relat. mol. hmotnosťou cca 1 600, 600 g polyetylén glykolu s relat. mol. hmotnosťou cca 1 500, 170 g kyseliny adipovej sa 4 hod. polykondenzovala pri teplote 253 °C. 80 g reakčného produktu sa zmiešalo s 2 500 g kaprolaktámu a 50 g vody. Zmes sa 8 hod. polymerizovala pri teplote okolo 253 °C. Tlak sa udržiaval pod 0,6 MPa a polykondenzácia sa ukončila vákuovým odstránením prchavých zložiek z reakčnej zmesi. Polymér sa zgranuloval a po jeho extrakcii a vysušení zvláknil. Tvorba statického náboja sa znížila na 30 % oproti náboju nemodifikovaných vlákien.

Pr í k l a d 3

Zmes 1 600 g diamínopolyetylén glykolu, 170 g kyseliny adipovej, 600 g polyetylén glykolu, 800 g kaprolaktámu a 3 g trifenyľfosfitu sa kondenzovala pri zhodných podmienkach ako v príklade 2 za vzniku modifikátora. 20 g tohoto modifikátora rozrezaného na drvinu sa zmiešalo s 500 g polyamidovej drte. Zmes sa prestavila a zhomogenizovala na extrudéri za vzniku homogénnej taveniny, zvláknovateľnej na modifikované polyamidové vlákna s vlastnosťami ako v príklade 2.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Zmesné antistatické modifikátory na báze polyéteramidov s obsahom prímiesí polyéteresteramidov a neúplne zreagovaných nesubstituovaných polyglykolov tvorené štatistickým kopolykondenzátom pripraviteľným jednostupňovou polykondenzáciou zmesi východiskových zložiek 40 až 75 % hm. alfa-, omega-diamínopolyetylén glykolu o relat. mol. hmotnosti 800 až 4 000, a >0 až 20 % nesubstituovaného polyglykolu o relat. mol. hmotnosti 800 až 4 000, 1 až 1,3 ekvivalentu kyseliny adipovej, alebo jej funkčného derivátu na použitý diamínopolyetylén glykol a zvyšku do 100 % epsilon-kaprolaktámu.