

PATENTOVÝ SPIS

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2003-3155**
(22) Přihlášeno: **17.05.2002**
(30) Právo přednosti: **22.05.2001 DE 2001/10125137**
(40) Zveřejněno: **14.04.2004**
(**Věstník č. 4/2004**)
(47) Uděleno: **22.03.2007**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **02.05.2007**
(**Věstník č. 18/2007**)
(86) PCT číslo: **PCT/EP2002/005475**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 2002/094921**

(11) Číslo dokumentu:

297 935

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:
C08K 3/22 (2006.01)
C08L 77/00 (2006.01)
C08G 69/46 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:
WO 97/05189 A; DE 3619884 A; DE 2642461 A.

(73) Majitel patentu:
BASF AKTIENGESELLSCHAFT, Ludwigshafen, DE

(72) Původce:
Weiss Robert, Kirchheim, DE
Neuberg Reiner, Dannstadt-Schauernheim, DE
Wilms Axel, Weisenheim, DE
Klostermann Rainer, Hockenheim, DE
Richter Konrad, Ludwigshafen, DE

(74) Zástupce:
JUDr. Petr Kalenský, Hálkova 2, Praha 2, 12000

(54) Název vynálezu:
Amidová polymerová hmota

(57) Anotace:
Polymerová hmota (I) obsahuje a) polymer (II) s v hlavním polymerovém řetězci se opakujícími amidovými skupinami a b) 0,01 až 5 % hmotn., vztaženo na polymer, oxidu titaničitého (III) se střední zrnitostí d_{50} až 150 nm. Řešení se rovněž týká vláken plošných útvarů a tvarových těles obsahujících polymerovou hmotu.

CZ 297935 B6

Amidová polymerová hmota

Oblast techniky

5

Vynález se týká amidové polymerové hmoty, jakož i vláken, plošných útvarů a tvarových těles obsahujících takovou polymerovou hmotu.

10 Dosavadní stav techniky

Použití polyamidů k výrobě vláken a příze je obecně známé, například z materiálu od Ullmann Encyclopeida of Industrial Chemistry, 5. vydání, svazek A10, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Německo, 1987, str. 567–579.

15

Výroba příze nastává známým způsobem natavením polyamidu, spřádáním polyamidu do vlákna, protahováním a tvarováním těchto vláken a případně následným ošetřením vláken.

20

V případě kobercových vláken může následovat tepelná fixace příze. Postupy fixace jsou známy. Podstatným krokem fixace je vedení příze klimatizační komorou za definovaných způsobových podmínek, jako jsou prodleva příze a rovněž zvýšená teplota v rozsahu 170 až 200 °C a relativní vlhkost atmosféry v klimatizační komoře.

25

V případě textilních vláken se tato vlákna po zapracování do plošných útvarů před barvením zpravidla tepelně fixují v tak zvaném napínacím rámu. Tato tepelná fixace slouží ke zvýšení tvarové stability plochy při následujícím barvení a dalším zpracování a k zabránění nebo alespoň redukci kadeření na hranách. Při tepelných fixacích se plošné útvary vystaví teplotě 170 až 200 °C.

30

U těchto tepelných fixací je nevýhodné, že se při nich zřetelně zhoršuje kvalita polyamidů, například v důsledku snížení viskozity nebo obsahu koncových aminových skupin (AEG). Snížení AEG ukazuje na poškození polymeru a vede například při barvení polymeru, zejména v případě plošných útvarů, ke zmenšení hloubky a rovnoměrnosti probarvení, například k proužkovitosti.

35

K redukci tohoto poškození se mohou k polymeru přimísit známé stabilizátory. To má nevýhodu, že stabilizátory se mohou z polymeru při tepelné fixaci, při barvení, nebo při pozdějším použití z polymerů vyrobených produktů opět vyprat nebo vypařit.

40

K vyřešení tohoto problému byl například ve WO 95/28443, DE-A 195 37 614, WO 97/05189 a US-A 5 851 238 navržen stabilizátor, zejména stericky chráněný derivát piperidinu, který je chemicky vázán na hlavní řetězec polymeru.

I přes toto zveřejnění existuje potřeba dalšího zlepšení stabilizace polyamidů.

45

Podstata vynálezu

Předložený vynález spočívá v úkolu připravit polymerovou hmotu, ze které lze vyrobit vlákna, plošné útvary a tvarová tělesa se zlepšenou stabilizací za tepla, měřeno zmenšeným úbytkem viskozity, obsahu koncových aminových skupin (AEG), hloubky a rovnoměrnosti probarvení.

Na základě toho byly nalezeny polymerové hmoty (I), obsahující

- a) polymer (II) s v hlavním polymerovém řetězci se opakujícími amidovými skupinami a
- 5 b) 0,001 až 5 % hmotn. vztaženo na tento polymer, oxidu titaničitého (III) se střední zrnitostí d_{50} až 150 nm,

a tyto uvedené polymerové hmoty jsou obsaženy ve vláknech, plošných útvarech a tvarových tělesech.

10 Podle vynálezu obsahuje polymerová hmota (I) polymer (II) a v hlavním polymerovém řetězci se opakujícími amidovými skupinami.

15 Ve smyslu předloženého vynálezu se pod polymerem (II) rozumí polymer s v hlavním polymerovém řetězci se opakujícími amidovými skupinami, nebo směs různých polymerů s v hlavním polymerovém řetězci se opakujícími amidovými skupinami.

20 Vedle polymeru (II) může polymerová hmota (I) obsahovat další polymery, které nejsou polymerem (II). Ve výhodné variantě provedení obsahuje polymerová hmota (I) jako polymer jen polymer (II).

Ve zvláště výhodné variantě provedení obsahuje polymerová hmota (I) jako polymer (II) jen polymer s v hlavním polymerovém řetězci se opakujícími amidovými skupinami.

25 V další zvláště přednostní variantě provedení obsahuje polymerová hmota (I) jako polymer (II) směs více polymerů, například 2, 3, 4 nebo 5 polymerů, s v hlavním polymerovém řetězci se opakujícími amidovými skupinami. Takové polymery (II) mohou obsahovat také více než 5 polymerů s v hlavním polymerovém řetězci se opakujícími amidovými skupinami. Až dosud se však
30 jevílo jeho ekonomicky účelné volit počet polymerů s v hlavním polymerovém řetězci opakujícími se amidovými skupinami v polymeru (II) nevelký, zejména se jevíly jako zvláště výhodné 2 nebo 3 polymery.

Polymer (II) může vedle v hlavním polymerovém řetězci se opakujícím amidových skupin obsahovat také další funkční skupiny, zejména takové a v takovém rozsahu, aby nebyl negativně
35 ovlivněn efekt předloženého vynálezu. Přitom přichází s výhodou do úvahy etherové skupiny, amidové skupiny, ketoskupiny, sulfidové skupiny, sulfonové skupiny, imidové skupiny, esterové skupiny, karboxylové nebo urethanové skupiny, zejména ether a ester.

40 Ve výhodné variantě provedení neobsahuje hlavní polymerové řetězce polymeru (II) žádné další funkční skupiny než amidovou skupinu.

Polymery s v hlavním polymerovém řetězci se opakujícími amidovými skupinami se obvykle označují jako polyamidy.

45 Pod polyamidy se rozumí homopolymery, kopolymery, směsi s štěpné produkty syntetických polyamidů s dlouhým řetězcem, které mají v hlavním polymerovém řetězci jako podstatnou součást opakující se amidové skupiny. Příkladem takovýchto polyamidů jsou nylon 6 (polykaprolaktam), nylon 6,6 (polyhexamethylenadipamid), nylon 4,6 (polytetramethylenadipamid), nylon 6,10 (polyhexamethylenesebakamid), nylon 6,12 (amid kyseliny poly-hexamethylen-1,10-dekan-
50 dikarboxylové), nylon 7 (polyanthrolaktam), nylon 11 (polyundekanonlaktam) a nylon 12 (polydodekanolaktam). Tyto polyamidy nesou, jak je známo, generické označení nylon. Pod polyamidy se také rozumí tak zvané aramidy (aromatické polyamidy), jako poly-metafenylen-izoftalamid (NOMEX^R Faser, US-A 3 287 324) nebo poly-para-fenylen-tereftalamid (KELVAR^R Faser, US-A 3 671 542).

55

Výroba polyamidů se v principu může provádět dvěma způsoby.

Při polymerizaci z dikarboxylových kyselin a diaminů, jakož také při polymerizaci z aminokyselin nebo jejich derivátů, jako nitrilů kyseliny aminokarboxylové, amidů kyseliny aminokarboxylové, esterů kyseliny aminokarboxylové nebo solí kyselin aminokarboxylových, reagují koncové aminoskupiny a karboxylové skupiny výchozích monomerů nebo výchozích oligomerů navzájem za vzniku amidové skupiny a vody. Voda se následně může z polymerové hmoty oddělit. Při polymeraci z amidů kyseliny karboxylové reagují koncové aminoskupiny a amidové skupiny výchozích monomerů nebo výchozích oligomerů navzájem za vzniku amidové skupiny a amoniaku. Amoniak se může z polymerové hmoty oddělit. Tato polymerizační reakce se zpravidla označuje jako polykondenzace.

Polymerizace z laktamů jako výchozích monomerů nebo výchozích oligomerů se zpravidla označují jako polyadice.

K výrobě polymerů s v hlavním polymerovém řetězci se opakujícími amidovými skupinami se mohou použít monomery zvolené ze skupiny sestávající z laktamů, w-aminokarboxylových kyselin, nitrilů w-aminokarboxylových kyselin, amidů w-aminokarboxylových kyselin, solí w-aminokarboxylových kyselin, esterů w-aminokarboxylových kyselin, ekvimolárních směsí z diaminů a dikarboxylových kyselin, solí dikarboxylových kyselin a diaminů, dinitrilů a diaminů nebo směsí takovýchto monomerů.

Jako monomery mohou být uvažovány monomery nebo oligomery C_2- až $C_{20}-$, přednostně C_2- až $C_{18}-$ arylalifatického nebo přednostně alifatického laktamu, jako enantholaktam, undekanolaktam, dodekanolaktam, nebo kaprolaktam,

monomery nebo oligomery kyseliny C_2- až $C_{20}-$, přednostně C_3- až $C_{18}-$ aminokarboxylové, jako kyselina 6-aminokapronová, kyselina 11-aminoundekanová, jakož i jejich dimery, trimery, tetramery, pentamery nebo hexamery, jakož i jejich soli, jako alkalické soli, například soli lithia, sodíku a draslíku,

nitrily kyseliny C_2- až $C_{20}-$, přednostně C_3- až $C_{18}-$ amino-karboxylové, jako 6-aminokapronitril, nitril kyseliny 11-aminoundekanové,

monomery nebo oligomery C_2- až $C_{20}-$ amidů kyseliny-aminové, jako amid kyseliny 6-aminokapronové, amid kyseliny 11-aminoundekanové, jakož i jejich dimery, trimetry, tetramery, pentamery nebo hexamery,

estery, přednostně C_1- až C_4- alkylestery, jako methyl-, ethyl-, n-propyl-, i-propyl- n-butyl, i-butyl, s-butylester kyselin C_2- až $C_{20}-$, přednostně C_3- až $C_{18}-$ aminokarboxylových, jako ester kyseliny 6-aminokapronové, například methylester kyseliny 6-aminokapronové, ester kyseliny 11-aminoundekanové, například methylester kyseliny 11-aminoundekanové,

monomery nebo oligomery C_2- až $C_{20}-$, přednostně C_2- až $C_{12}-$ alkyldiaminu, jako tetramethylendiamin nebo přednostně hexamethylendiamin,

s alifatickou kyselinou C_2- až $C_{20}-$, přednostně C_2- až $C_{14}-$ di-karboxylovou, nebo jejími mono- nebo dinitrily, jako s kyselinou sebakovou, kyselinou dekandikarboxylovou, kyselinou adipovou, dinitrolem kyseliny sebakové, dinitrilem kyseliny dekanové nebo adipodinitrilem,

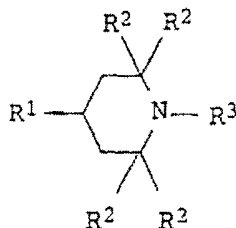
jakož i jejich dimery, trimery, tetramery, pentamery nebo hexamery,

monomery nebo oligomery C_2- až $C_{20}-$, přednostně C_2- až $C_{12}-$ alkyldiaminu, jako tetramethylendiamin nebo přednostně hexamethylendiamin,

- s aromatickou kyselinou C₈– až C₂₀–, přednostně C₈– až C₁₂–dikarboxylovou, nebo jejími deriváty, například chloridy, jako s kyselinou 2,6–naftalendikarboxylovou, přednostně kyselinou izoftalovou nebo kyselinou tereftalovou,
- 5 jakož i jejich dimery, trimery, tetramery, pentamery nebo hexamery,
- monomery nebo oligomery C₂– až C₂₀–, přednostně C₂– až C₁₂–alkyldiaminu, jako tetramethyldiamin nebo přednostně hexamethyldiamin,
- 10 s arylalifatickou kyselinou C₉– až C₂₀–, přednostně C₉– až C₁₈–dikarboxylovou, nebo jejími deriváty, například chloridy, jako s kyselinou o–, m–, nebo p–fenylendioctovou,
- jakož i jejich dimery, trimery, tetramery, pentamery nebo hexamery,
- 15 monomery nebo oligomery aromatického C₆– až C₂₀–, přednostně C₆– až C₁₀–diaminu, jako m– nebo p–fenylendiamin,
- s alifatickou kyselinou C₂ až C₂₀–, přednostně C₂– až C₁₄–dikarboxylovou, nebo jejími mono– nebo dinitrily, jako s kyselinou sebakovou, kyselinou dekandikarboxylovou, kyselinou
- 20 adipovou, dinitrilem kyseliny sebakové, dinitrilem kyseliny dekanové nebo adipodinitrilem,
- jakož i jejich dimery, trimery, tetramery, pentamery nebo hexamery,
- monomery nebo oligomery aromatického C₆– až C₂₀–, přednostně C₂– až C₁₀–diaminu, jako
- 25 m– nebo p–fenylendiamin,
- s aromatickou kyselinou C₈– až C₂₀–, přednostně C₈– až C₁₂–dikarboxylovou, nebo jejími deriváty, například chloridy, jako s kyselinou 2,6–naftalendikarboxylovou, přednostně kyselinou izoftalovou nebo kyselinou tereftalovou,
- 30 jakož i jejich dimery, trimery, tetramery, pentamery nebo hexamery,
- monomery nebo oligomery aromatického C₆– až C₂₀–, přednostně C₆– až C₁₀–diaminu, jako
- 35 m– nebo p–fenylendiamin,
- s arylalifatickou kyselinou C₉– až C₂₀–, přednostně C₉– až C₁₈–dikarboxylovou, nebo jejími deriváty, například chloridy jako s kyselinou o–, m– nebo p–fenylendioctovou,
- jakož i jejich dimery, trimery, tetramery, pentamery nebo hexamery,
- 40 monomery nebo oligomery arylalifatického C₇– až C₂₀–, přednostně C₈– až C₁₈–diaminu, jako m– nebo p–xylyldiamin,
- s alifatickou kyselinou C₂– až C₂₀–, přednostně C₂– až C₁₄–dikarboxylovou, nebo jejími
- 45 mono– nebo dinitrily, jako s kyselinou sebakovou, kyselinou dekandikarboxylovou, kyselinou adipovou, dinitrilem kyseliny sebakové, dinitrilem kyseliny dekanové nebo adipodinitrilem,
- jakož i jejich dimery, trimery, tetramery, pentamery nebo hexamery,
- 50 monomery nebo oligomery arylalifatického C₇– až C₂₀–, přednostně C₈– až C₁₈–diaminu, jako m– nebo p–xylyldiamin,
- s aromatickou kyselinou C₆– až C₂₀–, přednostně C₆ až C₁₀–di–karboxylovou, nebo jejími deriváty, například chloridy, jako s kyselinou 2,6–naftalendikarboxylovou, přednostně kyselinou izoftalovou nebo kyselinou tereftalovou,
- 55

- jakož i jejich dimery, trimery, tetramery, pentamery nebo hexamery,
- monomery nebo oligomery arylalifatického C_7- až $C_{20}-$, přednostně C_8- až $C_{18}-$ diaminu, jako
- 5 m- nebo p-xylylendiamin,
- s arylalifatickou kyselinou C_9- až $C_{20}-$, přednostně C_9- až $C_{18}-$ dikarboxylovou, nebo jejími deriváty, například chloridy, jako s kyselinou o-, m-, nebo p-fenylendioctovou,
- 10 jakož i jejich dimery, trimery, tetramery, pentamery nebo hexamery,
- jakož i homopolymery, kopolymery, směsi a štěpné produkty takovýchto výchozích monomerů nebo výchozích oligomerů.
- 15 Přednostní jsou přitom takové výchozí monomery nebo výchozí oligomery, které při polymerizaci vedou k polyamidům nylon 6, nylon 6,6, nylon 4,6, nylon 6,10, nylon 7, nylon 11, nylon 12 a k aramidům poly-metafenylen-izoftalamid nebo poly-parafenylentereftalamid, zejména k nylonu 6 (polykaprolaktam) a nylonu 66 (poly(hexamethylenamoniumpadipat)).
- 20 V přednostní variantě provedení může výroba ke vzniku polymeru (II) vhodných polymerů probíhat za přítomnosti stericky chráněného piperidinového derivátu, který má skupinu schopnou vytvořit amid s ohledem na hlavní polymerový řetězec polymeru s v hlavním polymerovém řetězci se opakujícími amidovými skupinami, nebo jejich směsí, přičemž ve smyslu předloženého vynálezu se jediný piperidinový derivát nebo směs více piperidinových derivátů označují jako
- 25 piperidinový derivát.

Přednostně přichází do úvahy jako stericky chráněný derivát vzorce



- přičemž
- 30 R^1 značí funkční skupinu, která je schopná vytvoření amidu vzhledem k hlavnímu polymerovému řetězci polymeru s v hlavním polymerovém řetězci se opakujícími amidovými skupinami, přednostně skupinu $-(NH)^R$, přičemž R^5 značí vodík nebo C_1- až C_8- alkyl, nebo karboxylovou skupinu nebo karboxylový derivát nebo skupinu $-(CH_2)_x(NH)R^5$, přičemž x značí 1 až 6 a R^5 vodík nebo C_1- až C_8- alkyl, nebo skupinu $-(CH_2)_yCOOH$, přičemž y značí 1 až 6, nebo derivát kyseliny $(CH_2)_yCOOH$, přičemž y značí 1 až 6, zejména značí skupinu $-NH_2$,
- 35 R^2 značí alkylovou skupinu, přednostně C_1- až C_4- alkylovou skupinu, jako methyl, ethyl, n-propyl, i-propyl, n-butyl, i-butyl, s-butyl, zejména methylovou skupinu,
- 40 R^3 značí vodík, C_1- až C_4- alkyl nebo $O-R^4$, přičemž R^4 značí vodík, nebo C_1- až C_7- alkyl, R^3 značí zejména vodík.
- 45 V těchto sloučeninách běžně nereagují terciární, zejména sekundární aminoskupiny piperidinové systémy kruhu z důvodu sterické ochrany.

Jako stericky chráněný piperidinový derivát je zvláště přednostní 4-amino-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin („TAD“).

5 V další zvláště výhodné variantě provedení se může jako stericky chráněný piperidinový derivát použít ve WO 99/48949 uvedený derivát, zejména bis-(4-amino-2,2,6,6-tetra-methyl-piperidi-
no)-hexan.

10 V další zvláště výhodné variantě provedení se může jako stericky chráněný piperidinový derivát použít ester, přednostně ester kyseliny karboxylové s jednou nebo více, jako 2, 3, nebo 4, zejména se dvěma karboxylovými skupinami, jako kyselina izoftalová, kyselina terftalová, kyselina adipová a 4-amino-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin.

15 Výhodně se může použít piperidinový derivát v množství nejméně 0,005 % mol. přednostně nejméně 0,015 % mol, zejména nejméně 0,025 % mol, vztaženo na amidové skupiny polymeru.

15 Výhodně se může použít piperidinový derivát v množství nejvíce 0,6 % mol přednostně nejvíce 0,4 % mol, zejména nejvíce 0,25 % mol, vztaženo na amidové skupiny polymeru.

20 Tím se obdrží množství nejméně 0,017 % mol., přednostně nejméně 0,05 % hmotn., zejména nejméně 0,08 % mol, vztaženo na celkovou hmotnost polymeru.

Tím se obdrží množství nejvíce 2,1 % hmotn., přednostně nejvíce 1,4 % hmotn., zejména nejvíce 0,87 % hmotn., vztaženo na celkovou hmotnost polymeru.

25 Výhodně se může polymerizace k vytvoření polymerů s v hlavním polymerovém řetězci se opakujícími amidovými skupinami provádět v přítomnosti sloučeniny s více, jako dvěma, třemi, nebo čtyřmi, přednostně dvěma, k vytvoření amidové vazby z hlediska hlavního polymerového řetězce polymeru amidovými skupinami, nebo jejich směsmi.

30 Jako takové sloučeniny přichází do úvahy výhodně C_2 - až C_{20} -, přednostně C_2 - až C_{12} -alkyl-diaminy, jako tetramethyldiamin, nebo přednostně hexamethyldiamin, C_6 - až C_{20} -, přednostně C_6 - až C_{10} - aromatické diaminy, jako m-, nebo p-fenylendiamin, nebo arylalifatické C_7 - až C_{20} -, přednostně C_8 - až C_{18} -diaminy, jako m-, nebo p-xylyldiamin, nebo takové sloučeniny, jaké se obvykle používají při výrobě polymerů s v hlavním polymerovém řetězci se opakujícími amidovými skupinami jako regulátory řetězce. Zvláště přednostní je hexamethyldiamin.

35 Takové sloučeniny mohou nést substituenty, jako halogeny, například fluor, chlor, nebo brom, skupiny kyseliny sulfonové nebo jejich soli, jako lithné, sodné a draselné soli, nebo mohou být nesubstituované.

40 Výhodně se mohou takové sloučeniny používat v množství nejméně 0,01 % hmotn., přednostně nejméně 0,05 % hmotn, zejména nejméně 0,2 % hmotn., vztaženo na celkovou hmotnost polymeru (II).

45 Výhodně se mohou takové sloučeniny používat v množství nejvíce 0,5 % hmotn, přednostně nejvíce 0,35 % hmotn., zejména nejvíce 0,25 % hmotn., vztaženo na celkovou hmotnost polymeru (II).

50 Výhodně se může polymerizace rovněž provádět v přítomnosti sloučeniny s aminoskupinou schopnou ve vztahu k hlavnímu polymerovému řetězci k vytvoření amidu nebo jejich směsí.

55 Jako takové sloučeniny přichází s výhodou do úvahy C_2 - až C_{20} -, přednostně C_2 - až C_{12} - kyseliny karboxylové, jako kyselina octová, kyselina propionová, aromatické kyseliny C_7 - až C_{21} -, přednostně C_7 - až C_{11} - karboxylové, jako kyselina benzoová, nebo arylalifatické kyseliny C_8 - až C_{21} , přednostně C_9 - až C_{19} - karboxylové, nebo takové sloučeniny, jaké se obvykle používají při

výrobě polymerů s v hlavním polymerovém řetězci se opakujícími amidovými skupinami jako regulátory řetězce.

5 Takové sloučeniny mohou nést substituenty, jako halogeny, například fluor, chlor, nebo brom, skupiny kyseliny sulfonové nebo jejich soli, jako lithné, sodné a draselné soli, nebo mohou být nesubstituované.

10 Výhodně se mohou takové sloučeniny používat v množstvích nejméně 0,01 % hmotn, přednostně nejméně 0,05 % hmotn, zejména nejméně 0,2 % hmotn., vztaženo na celkovou hmotnost polymeru (II).

Výhodně se mohou takové sloučeniny používat v množství nejvíce 2 % hmotn., přednostně nejvíce 0,1 % hmotn., zejména nejvíce 0,7 % hmotn., vztaženo na celkovou hmotnost polymeru (II).

15 Výhodně se může polymerizace provádět v přítomnosti od monomeru odlišné sloučeniny s více, jako dvěma, třemi nebo čtyřmi, přednostně dvěma, skupinami karboxylové kyseliny, schopnými vytvořit amid ve vztahu k hlavnímu polymerovému řetězci polymeru s v hlavním polymerovém řetězci se opakujícími amidovými skupinami nebo jejich směsí.

20 Jako takové sloučeniny přichází s výhodou do úvahy kyseliny C_2- až $C_{20}-$, přednostně C_2- až $C_{12}-$ karboxylové, jako kyselina sebaková, kyselina dodekanová, kyselina cyklohexan-1,2-dikarboxylová, nebo přednostně kyselina adipová, aromatické kyseliny C_8- až $C_{22}-$, přednostně C_8- až $C_{12}-$ dikarboxylové, jako kyseliny benzol- a naftalendikarboxylové, přednostně kyselina, 2,6-naftalendikarboxylová, kyselina izoftalová, nebo kyselina tereftalová, nebo arylalifatické
25 kyseliny C_9- až $C_{20}-$ dikarboxylové, nebo takové sloučeniny, jaké se obvykle používají při výrobě polymerů s v hlavním polymerovém řetězci se opakujícími amidovými skupinami jako regulátory řetězce. Zvláště přednostní jsou kyselina tereftalové a kyselina izoftalové.

30 Takové sloučeniny mohou nést substituenty, jako halogeny, například fluor, chlor, nebo brom, skupiny kyseliny sulfonové nebo jejich soli, jako lithné, sodné nebo draselné soli, nebo mohou být nesubstituované.

35 Přednostní jsou sulfonované kyseliny dikarboxylové, zejména kyselina sulfoizoftalová, jakož i jejich soli, jako alkalické soli, například lithné, sodné a draselné soli, přednostně lithné nebo sodné soli, zejména lithné soli.

Výhodně se mohou takové sloučeniny použít v množství nejméně 0,01 % hmotn. přednostně nejméně 0,05 % hmotn., zejména nejméně 0,2 % hmotn., vztaženo na celkovou hmotnost polymeru (II).

40 Výhodně se může taková sloučenina použít v množství nejvíce 2 % hmotn., přednostně nejvíce 0,1 % hmotn., zejména nejvíce 0,7 % hmotn., vztaženo na celkovou hmotnost polymeru (II).

45 Podle vynálezu obsahuje polymerová hmota (I) 0,01 až 5 % hmotn., vztaženo na polymer (II), oxidu titaničitýho (III) se střední zrnitostí d_{50} až 150 nm. Výhodně přichází pro oxid titaničitý (III) do úvahy střední zrnitost d_{50} až 120 nm, zejména až 100 nm, zvláště výhodně až 90 nm. Výhodně přichází pro oxid titaničitý (III) do úvahy střední zrnitost d_{50} nejméně 10 nm, výhodně nejméně 20 nm, zejména nejméně 30 nm. Pod střední zrnitostí se ve smyslu předloženého vynálezu rozumí střední průměr částice, měřeno v suspenzi pomocí ultracentrifugačního postupu, d_{50}
50 přitom značí, že 50 % částic (vztaženo na hmotu) je menších než uvedená velikost. Způsob měření je známý a je popsán například v DE-A-100 04 461.

Výroba takovýchto jemně rozdělených pigmentů tvořených oxidem titaničitým je známá, například z DE-A 100 04 461 nebo z WO 00/14165.

55

Oxid titaničitý (III) se může výhodně používat v množstvích nejméně 0,1 % hmotn. zejména nejméně 0,2 % hmotn, vztaženo na polymer (II).

5 Oxid titaničitý (III) se používá v množstvích nejvíce 3 % hmotn., zejména nejvíce 1,8 % hmotn., vztaženo na polymer (II).

10 Ve výhodném provedení může polymer (II) obsahovat vedle jemně rozděleného oxidu titaničitého další pigmenty. Výhodnými pigmenty jsou oxid titaničitý, přičemž se používá oxid titaničitý v anatasové modifikaci nebo v rutilové modifikaci, přednostně se používá v anatasové modifikaci, jaká se známým způsobem používá v polyamidech jako matovací prostředek, nebo barvicí pigmenty tvořené oxidem titaničtým mají obvykle větší střední velikost částic d_{50} než oxid titaničitý (III). Mohou mít s výhodou střední velikost částic d_{50} přes 200 nm, přednostně větší než 250 nm. S výhodou mohou mít takové jako matovací prostředek používané pigmenty tvořené oxidem titaničtým střední velikost částic d_{50} než 10 μm . Pigmenty mohou být v polymeru (II) přednostně obsaženy v množství až 5 hmotnostních dílů, zejména v množství až 2 hmotnostní díly, vztaženo na 100 hmotnostních dílů polymeru (II). Pigmenty mohou být v polymeru (II) přednostně obsaženy v množství nejméně 0,01 hmotnostních dílů, zejména nejméně 0,02 hmotnostních dílů, vztaženo na 100 hmotn. dílů polymeru (II).

20 Pigmenty se mohou s výhodou přidávat při výrobě polymeru.

Výroba polymerů se může přednostně provádět podle obvyklých způsobů.

25 Tak polymerizace kaprolaktamu jako monomeru k výrobě nylonu 6 může probíhat podle kontinuálních nebo diskontinuálních způsobů popsaných v DE-A 14 94 989, DE-A 25 58 480, DE-A 44 13 177, v Polymerization Processes, Interscience, New York, 1977, str. 424–467 a příručka Handbuch der technischen Polymerchemie, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1993, str. 546–554.

30 Při výrobě polykaprolaktamu se jeví jako výhodný přídavek oxidu titaničitého (III) k monomeru, tedy ke kaprolaktamu, nebo během polymerizace k oligomeru, v jednom stupni nebo ve více stupních, jako suspenze nebo jako pigmentový koncentrát do polykaprolaktamu přednostně při obsazích pigmentu v rozsahu 1 až 90 % hmotn, zvláště přednostně 10 až 50 % hmotn, zejména 20 až 35 % hmotn, vztaženo na celkovou hmotnost pigmentového koncentráту.

40 Polymerizace AH soli jako monomeru k výrobě nylonu 66 může probíhat podle obvyklého diskontinuálního polymeru (viz Polymerization Processes, Interscience, New York, 1977, str. 424–467, zejména str. 444–446) nebo podle kontinuálního způsobu, například podle EP-A 129 196.

45 Při výrobě (poly)hexamethylendiamoniumadipátu se jeví jako výhodný přídavek oxidu titaničitého (III) jako suspenze ve vodě, přednostně při obsazích pigmentu v rozsahu 1 až 90 % hmotn., zvláště přednostně 10 až 50 % hmotn., zejména 20 až 35 % hmotn, vztaženo na celkovou hmotnost pigmentového koncentráту, přednostně během předkondenzační fáze v jednom stupni nebo ve více stupních. Rovněž je výhodně možný přídavek k polymeru (I), jako nylon 6, nebo nylon 66, jako pigmentových koncentrátů monomerů vhodných k výrobě polymeru (I), jako kaprolaktamu, přednostně při obsahu pigmentu v rozsahu 1 až 90 % hmotn, zvláště přednostně 10 až 50 % hmotn., zejména 20 až 35 % hmotn., vztaženo na celkovou hmotnost pigmentového koncentráту, přednostně během předkondenzační fáze, v jednom stupni, nebo ve více stupních.

50 Výroba uvedených pigmentových koncentrátů a suspenzí obsahujících oxid titaničitý (III) je známá, například z DE-A 100 04 461, nebo WO 00/14165.

55 Polymerové hmoty (I) podle vynálezu se mohou s výhodou používat k výrobě nití, vláken, fólií, plošných útvarů a tvarových těles. Zvláště výhodné jsou přitom nitě, které se obdrží z polyamidů,

zejména z polykaprolaktamu, rychlým předením při rychlosti předení nejméně 2000 m/min, přednostně nejméně 4000 m/min. Za použití polyamidů podle vynálezu získané nitě, vlákna, fólie, plošné útvary a tvarová tělesa se mohou mnohostranně použít, například jako textilní oblečení, nebo kobercová vlákna.

5

Příklady provedení vynálezu

Stanovení AEG bylo provedeno jako acidometrická titrace. Koncové aminové skupiny byly titrovány v roztoku fenolu s methanolem v poměru 70:30 v hmotnostních dílech s kyselinou chloristou.

10

Relativní viskozita polymerové hmoty byla stanovena v 1% roztoku (1 g/100 ml) v koncentrované kyselině sírové podle DIN 51526-1 až 4 z ledna 1999.

15

Stanovení tepelné odolnosti polymerních vláken nastalo za podmínek, které odpovídaly jejich termofixačním procesům v řadě stupňů jejich zpracování, jako například fixací za tepla BCF (bulk continuous filament), nebo fixací textilních plošných útvarů na napínacím rámu. Z natažených nití byly odděleny pásy o hmotnosti 5 g, společně se srovnávacími vzorky byly rychle umístěny na úchytné zařízení v na 185 °C předehřáté teplovzdušné peci a zde ponechány do opětovného dosažení v bezprostřední blízkosti zkoušky změřené teploty vzduchu dalších 120 sekund. Následně se zkouška vyňala a ochlazovala se při 20 °C na vzduchu. Srovnatelné nitě byly zpracovávány společně.

20

Jako měřítko vzniklého poškození byly (ve srovnání s neošetřenou zkouškou stejné nitě) vyhodnoceny změny relativní viskozity (RV) a AEG. Malé – pozitivní, jakož také negativní – změny obou veličin znamenají malé poškození.

25

K posouzení hloubky a stejnoměrnosti zabarvení byly z prověřované příze vyrobeny pletené punčochy, tepelně fixovány a následně spolu s dalšími barveny.

30

Tepelná fixace plošných útvarů se prováděla při teplotě 185 °C po dobu 120 sekund. Pletenina pak byla po předepírce s Nekanilem LN, Trilonem TA a kyselinou octovou barvena v teplé vodě (98 °C) se směsí ze 2 % intrazonu Red G (190 %), 2 % intracidu Rhodamine B, 2% amonosulfátu a 1 % Uniperolu W při pH 3,5.

35

Černé zabarvení nastalo po ošetření Kiralonem^R MFB, Lufibrolem^R a sodou s 1 % Uniperolu^R AC a 0,3 % Acidolu Schwarz MSRL^R Farbstoff při pH 7.

Hloubka zabarvení byla potom stanovena automaticky pomocí měřicího zařízení pro měření zabarvení. Přitom změny hloubky zabarvení byly zjišťovány následovně:

40

$$\text{Změna hloubky zabarvení} = \frac{\text{hloubka zabarvení z příkladu (po tepelné fixaci)}}{\text{hloubka zabarvení ve srovnávacím příkladu (po tepelné fixaci)}} (\%) -$$

45

$$\frac{\text{hloubka zabarvení z příkladu (před tepelnou fixací)}}{\text{hloubka zabarvení ve srovnávacím příkladu (před tepelnou fixací)}} (\%) -$$

50

Čím větší je zvýšení změny hloubky zabarvení ve vztahu ke srovnávacímu příkladu, tím lepší je hloubka barvy.

Stejnomořnost zabarvení byla hodnocena vizuálně. K tomu byly barvené zkoušky hodnoceny nezávisle na sobě pěti osobami podle systému:

55

1 = hodnoceno jako nepruhovité až 6 = hodnoceno jako velmi pruhovité

Použila se střední hodnota hodnocení.

5

Výroba polymerů

a) Diskontinuální výroba nylonu 6

10 Výchozí sloučeniny (kaprolaktam, voda, regulátor řetězce, piperidinový derivát, Hombitec S 120 (firma Sachtleben Chemie GmbH) a pigmentový koncentrát PC1 (firma BASF Aktiengesellschaft) byly ohřívány ve 360 ml kotli během 2 hodin na 260 °C. Po relaxaci (během 90 minut) se kondenzovalo a následně se za mírného přetlaku dusíku odebral výsledný produkt. Získaný polyamid se následně granuloval, extrahoval teplou vodou a sušil pod proudem dusíku v sušárně se šikmou osou otáčení.

15

b) Diskontinuální výroba nylonu 66

20 60 % hmotn roztok AH soli, regulátoru řetězce a piperidinového derivátu byl předem během 15 minut kondenzován při 160 °C a při atmosférickém tlaku. Následně se přidal oxid titaničitý (III) ve formě 28 hmotn. %ní vodné suspenzi (Hombitec S 120 A, firma Sachtleben Chemie GmbH) a/nebo obvyklý matovací oxid titaničitý ve formě 30 hmotn. %ní vodnaté suspenze. Potom se při tlaku 18 bar a teplotě 275 °C po dobu 90 minut kondenzovalo, reaktor se relaxoval a pod dusíkem se odebíral výsledný produkt a granuloval se.

25

c) Spřádání

30 Spřádání polymerů se provádělo na dopřádacím zařízení při teplotě 265 °C (nylon 6), případně při teplotě 295 °C (nylon 66), a rychlosti předení 5040 m/min H4S způsobem v titru 44f12 dtex (v okruhu). Průtok činil 22 g/min na trysku. Rychlost odtahu čínidla 4300 m/min (duo 1) prodlužovací poměr činil 1 : 1,28 (duo 2 = 5500 m/min) a napětí vlákna před navíječkou činilo mezi 3 a 6 cN. Parní komora pracovala s tlakem páry 3 bary.

35 Vlastnosti polyamidů jsou shrnuty v následujících tabulkách 1 a 2. Údaje v hmotn. % se vztahují na celkovou hmotnost polymeru.

40 Polyamidy podle vynálezu vykazují ve srovnání se srovnávacími polyamidy menší snížení relativní viskozity a AEG, vyšší stejnoměrnost zabarvení a větší hloubku zabarvení, zejména pro tepelné fixaci.

40

Nylon 66

Př.	kyselina propionová % hmotn.	TAD % hmotn.	TiO ₂ (III) % hmotn.	Standard TiO ₂ % hmotn.	změna AEG %	stejněměrnost zabarvení	změna RV %	změna hloub- ky barvy (červená) %
1a	0,1	0	0,15	0,15	-35	4	- 2	14
1b	0,1	0	0,3	0	-25	3	+ 1	8
1c	0,1	0,3	0,15	0,15	-22	2	-1	18
1d	0,1	0,3	0,3	0	-20	1	0	9
stov. 1	0,1	0	0	0,3	-42	5	-14	./.
2a	0,1	0	0,6	0	-24	2	+ 4	6
2b	0,1	0	0,23	0,37	- 22	1	- 3	10
stov. 2	0,1	0	0	0,6	- 45	5	- 17	./.
3a	0,1	0	0,08	1,52	-40	4	- 14	2
3b	0,1	0,15	0,8	0,8	-23	1	- 1	30
stov. 3	0,1	0	0	1,6	- 41	5	- 19	./.

Tabulka 1

Nylon 6

Př.	kyselina thereftalová % hmotn.	TAD % hmotn.	TiO ₂ (III) % hmotn.	Standard TiO ₂ % hmotn.	změna AEG %	stejnóměrnost zabarvení	změna RV %	změna hloub- ky barvy (černá) %
1a	0,6	0	0,15	0,15	- 20	2	-9	10
1b	0,6	0	0,3	0	- 19	3	-8	20
1c	0,6	0,3	0,15	0,15	- 10	1	0	30
1d	0,6	0,3	0,3	0	- 15	3	-7	20
srov. 1	0,6	0	0	0,3	- 25	4	-11	./.
2a	0,4	0,2	1,6	0	-7	2	0	25
2b	0,4	0,2	0,8	0,8	-5	1	+2	35
2c	0,4	0	0,8	0,8	-15	3	-8	20
srov. 2	0,4	0	0	1,6	-20	5	-10	./.
	kyselina adipová ^x							
3	0,2	0,4	0,15	0,15	-8	2	0	15
	kyselina isofthalová ^x							
4	0,3	0,4	0,6	0,6	-5	3	-10	17
	lithium- sulfoiso- ftalat ^x							
5	0,1	0,2	0,3	0,3	-16	3	-10	8

^x hmotn. %

Tabulka 2

PATENTOVÉ NÁROKY

5

1. polymerová hmota (I) obsahující

a) polymer (II) s v hlavním polymerovém řetězci se opakujícími amidovými skupinami, a

10

b) 0,01 až 5 % hmotn., vztaženo na tento polymer, oxidu titaničitého (III) se střední zrnitostí d_{50} až 150 nm.

15

2. Polymerová hmota (I) podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že polymer (II) je na koncích hlavního polymerového řetězce chemicky vázán se stericky chráněným piperidinovým derivátem.

20

3. Polymerová hmota (I) podle nároku 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že polymer (II) nese na koncích hlavního polymerového řetězce 0,01 až 0,6 mol % piperidinového derivátu, vztaženo na kyselé amidové skupiny polymeru (II).

4. Polymerová hmota (I) podle nároků 1 až 3, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že piperidinovým derivátem je 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin.

25

5. Polymerová hmota (I) podle nároků 1 až 4, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že polymer (II) obsahuje jako regulátor řetězce organické dikarboxylové kyseliny v rozsahu 0,017 až 2,1 % hmotn., vztaženo na polymer (II).

6. Polymerová hmota (I) podle nároků 1 až 5, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že polymerem (II) je polykaprolaktam.

30

7. Polymerová hmota (I) podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že polymerem (II) je poly(hexamethylendiamoniumadipat).

35

8. Polymerová hmota (I) podle nároků 1 až 7, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že obsahuje přídatně alespoň 0,01 % hmotn., vztaženo na polymer (II), oxidu titaničitého se střední zrnitostí d_{50} nejméně 200 nm.

40

9. Vlákná, plošné útvary a tvarová tělesa obsahující polymerovou hmotu (I) podle nároků 1 až 8.

45

Konec dokumentu
