



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

218607
(11) (B1)

(22) Prihlášené 02 02 81
(21) (PV 732-81)

(40) Zverejnené 25 06 82

(45) Vydané 01 06 85

(51) Int. Cl.³
C 08 G 69/40

(75)

Autor vynálezu

BENICKÝ MILAN ing. CSc., POPRAD, DROBNÝ MICHAL ing., SVIT,
POLIEVKA MILAN ing. CSc., PRIEVIDZA, MACHO VENDELÍN ing. DrSc.,
NOVÁKY,
BENICKÁ EVA ing. CSc., POPRAD, LUKÁČ ALFONZ ing., POPRAD,
VALČÁK LADISLAV, SVIT

(54) Nízkotaviteľné polyéteramidy

Vynález sa týka nízkotaviteľných polyéteramidov, s teplotou tavenia pod 120 °C a obsahom viac ako 85–97 % hmot. diamínopolyglykolovej zložky.

Účelom vynálezu je vývoj ľahko aplikovateľných modifikátorov pre polyamidy a polyamidové vlákna. Riešenie spočíva v úprave kvantitatívneho zastúpenia východiskových zložiek, čím sa dosahuje zníženie teplôt tavenia a možnosť aplikácie modifikátora do monoméru.

Predmetom tohto vynálezu sú nízkotaviteľné polyéteramidy s vysokým obsahom diamínopolyglykolovej zložky.

Poléteramidy sú obecné navrhované ako účinné modifikátory pre polyamidy. V porovnaní s polyglykolmi, alebo ich jednoduchými derivátmi majú podstatne vyššiu stálosť modifikačného účinku a znášanlivosť s polymérom. Pripravujú sa polykondenzáciou zmesi zloženej z diamínoderivátov polyglykolov, dikarbónových kyselín, polyamidotvorných monomérov a ďalších prímiesí.

S ohľadom na ich vlastnosti a doterajší spôsob aplikácie pridávaním k hotovému polyamidu, sú doteraz patentovo nárokované a chránené polyéteramidy s nižším obsahom základnej zložky – diamínopolyglykolu – ako 80–85 % v hmote modifikátora. Takéto modifikátory majú dobré modifikačné účinky, sú odolné voči vypieraniu. Ich nevýhodou sú problémy spojené s ich zabudovaním do polyméru. Toto sa dá uskutočniť pretavením mechanickej zmesi granulovaného modifikátora s granulátom polyméru, alebo zmiešaním ich horúcej taveniny s taveninou polyméru určeného na modifikáciu.

Obidva tieto postupy sú technicky náročné na spôsob prevedenia. Prvý spôsob si vyžaduje modifikátor s pomerne vysokými teplotami tavenia. Túto technologickú požiadavku možno splniť len pri splnení doteraz nárokovanej požiadavky na zloženie resp. na obsah diamínopolyglykolu v modifikátore pod 80–85 %. Prevedenie granulácie modifikátora je v dôsledku jeho lepkavosti aj v takomto prípade vážny problém.

Pre druhý spôsob zabudovania modifikátora do polyamidu t. j. pre zmiešavanie tavenín oboch zložiek, je naopak nevýhodou nutnosť pracovať pri relatívne vysokých teplotách, pri ktorých už treba osobitné technicky zložité zmiešavacie zariadenie.

Výhodnejší postup modifikácie pridaním modifikátora k monoméru pri nízkych teplotách, doteraz nárokované polyéteramidy neumožňujú pre ich relatívne vysoké teploty tavenia.

Tieto problémy možno riešiť vývojom nových typov polyéteramidov s nízkymi teplotami tavenia a tejto požiadavke zodpovedajúcim zmeneným zložením.

Výhodnými modifikátormi aplikovateľnými do amidotvorných monomérov sa ukázali nízkotaviteľné polyéteramidy s teplotou tavenia pod 120 °C, tvorené polykondenzátom zmesi diamínopolyetylenglykolu, dikarboxylových kyselín s 5–8 uhlíkovými atómami, alebo ich esterov, ϵ -kaprolaktámu alebo kyseliny ϵ -amínokaprónovej a prípadne stabilizátorov a činidiel spôsobujúcich vetvenie molekúl, ktoré sa vyznačujú tým, že ich molekulové reťazce obsahujú viac ako 85 až 97 % hm. α , ω -diamínopolyetylenglykolu o priemernej rel. mol. hmotnosti 800–4000 a 1–1,2 ekvivalentu dikarboxylovej kyseliny, alebo jej esteru na použitý diamínopolyetylenglykol.

Navrhovaný nízkotaviteľný polyéteramid má vo

funkcii modifikátora oproti doterajším produktom viac výhod. Nároky na kvalitu, predovšetkým čistotu východiskových diamínopolyalkylenglykolov sú nižšie. Jeho hlavnou výhodou sú jeho aplikačné vlastnosti a možnosť použitia do monoméru rozvedené ďalej.

α -, ω -Diamínopolyetylenglykol pre prípravu vhodného polyéteramidu, podľa vynálezu môže mať podobne ako pri príprave rozvetvených polyéteramidov priemernú relatívnu mol. hmotnosť 800–4000 s výhodou 1000–2000. Nižšia mol. hmotnosť už neumožňuje pripraviť produkt s požadovaným zložením. Vyššia neposkytuje produkt zaisťujúci vysoké trvalé antistatické účinky.

Modifikátor s vysokým obsahom α -, ω -diamínopolyglykolu sa výhodne aplikuje do polyamidotvorného monoméru napr. kaprolaktámu, alebo jeho polymerizačnej zmesi s ďalšími prísadami pred jeho polymerizáciou, alebo v priebehu polymerizácie. Použitie modifikátora s vysokým obsahom diamínopolyglykolu podľa vynálezu do hotového polyméru spracovávaného bežným spôsobom je menej výhodné.

Ak sa však polymér po pridaní modifikátora podrobí dlhšie trvajúcejmu ohrevu nad teplotu tavenia za súčasného miešania, potom sa modifikátor dá výhodne aplikovať i do hotového polyméru.

Predpokladá sa, že pri aplikácii modifikátora do monoméru podlieha tento počas polymerizácie zmenám predovšetkým v dôsledku preamidácie funkčných skupín. Ich následkom sa zvyšuje odolnosť modifikátora voči vypieraniu. Na druhej strane skutočnosť, že modifikátor i pri tomto spôsobe zabudovania do polyméru nestráca antistatickú účinnosť ukazuje, že tento nie je v polyméri úplne blokovaný, ako sa to stáva v prípade, keď namiesto modifikátora pridáme k monoméru zmes východiskových zložiek modifikátora.

Technickými výhodami polyéteramidového modifikátora navrhovaného typu oproti doterajším modifikátormi je nižšia náročnosť na kvalitu surovín, jednoduchšie zloženie i spôsob jeho prípravy, jednoduchšia manipulácia s ním v dôsledku relatívne nízkej teploty mäknutia a jednoduchší spôsob aplikácie do polyméru, alebo v tomto prípade správnejšie do monoméru resp. východiskovej zmesi monoméru s polymerizačnými prísadami. Ďalšou technickou výhodou je, že modifikátor pri vyššej koncentrácii účinnej zložky sa môže pridávať do polymerizačnej zmesi v menšom množstve a teda aj menej ovplyvniť priebeh vlastnej polymerizácie a niektoré užitočné vlastnosti modifikovaného polyméru.

Modifikátory podľa tohto vynálezu a spôsob ich prípravy demonštrujú bez toho, aby vymedzovali rozsah vynálezu, nasledujúce príklady.

Príklad 1

Zmes 161 g α -, ω -diamínopolyglykolu s relatívnou priemernou molekulovou hmotnosťou 1610, 16 g kyseliny adipovej, 10 g kaprolaktámu, 0,5 g

trifenylfosfitu sa 6 hodín ohrievala na teplotu 253 °C.

Reakčný produkt bol vhodný ako antistatický modifikátor pre polyamid a polyamidové výrobky, použiteľný do monoméru.

Príklad 2

Zmes 161 g α -, ω -diamínopolyglykolu o relat. priemer. mol. hmotnosti 1610, 16 g kyseliny adipovej, 5 g kaprolaktámu a 0,5 g trifenylfosfitu sa polykondenzovala rovnako ako v príklade 1. Vzniknutý modifikátor mal oproti predchádzajúcemu zníženú teplotu tavenia, modifikačné vlastnosti a spôsob aplikácie sú rovnaké ako u modifikátora podľa príkladu 1.

Príklad 3

Zmes 161 g α -, ω -diamínopolyglykolu, 16 g kyseliny adipovej a 0,5 g trifenylfosfitu sa kondenzovala 6-hodinovým ohrevom na 253 °C v autokláve. Pripravený modifikátor mal nižší bod tavenia ako v predchádzajúcich prípadoch. Spôsob jeho použitia a modifikačný účinok sú podobné ako v predchádzajúcich prípadoch.

Príklad 4

Modifikátor sa pripravil podobne ako v príklade 1 s tým rozdielom, že v jeho zložení sa vypustil prídavok trifenylfosfitu. Stupeň polykondenzácie bol asi nižší ako v príklade 1. Modifikačné účinky

a jeho použiteľnosť boli však podobné ako v príklade 1.

Príklad 5

Modifikátor sa pripravil podobne ako v príklade 3. V zložení sa však vypustil prídavok trifenylfosfitu. Modifikačné účinky a možnosti aplikácie boli podobné ako v príklade 3.

Príklad 6

Zmes 15 g α -, ω -diamínopolyetylenglykolu 3000, 0,8 g kyseliny adipovej a 0,05 g trifenylfosfitu sa polykondenzovalo ako v predchádzajúcom príklade. Modifikátor bol dobre spracovateľný a nad 100 °C tekutý.

Príklad 7

Zmes 16,1 g α -, ω -diamínopolyetylenglykolu, 2 g dietylésteru kyseliny adipovej sa 4 hodiny polykondenzovala pri teplote 250 °C. Kondenzát sa použil ako modifikátor.

Príklad 8

Zmes 16,1 g α -, ω -diamínopolyetylenglykolu s priem. mol. hmotnosťou 1610, 2 g dimetylftalátu a 0,05 g trifenylfosfitu sa polykondenzoval pri 255 °C počas 4 hodín. Modifikátor bol pri teplote nad 100 °C tekutý a dobre spracovateľný. Pri vyššom obsahu však čiastočne zhoršil dĺžiteľnosť modifikovaných vlákien.

PREDMET VYNÁLEZU

Nízkotaviteľné polyéteramidy s teplotou tavenia pod 120 °C, pripraviteľné polykondenzáciou zmesi diamínopolyetylenglykolu, dikarboxylových kyselín so 4–8 uhlíkovými atómami alebo ich esterov, ϵ -kaprolaktámu alebo kyseliny ϵ -amínokaprónovej a prípadne stabilizátorov a činidiel spôsobujú-

cich vetvenie molekúl, ktorých molekulové reťazce obsahujú viac ako 85 až 97 % hm. α -, ω -diamínopolyetylenglykolu o priemernej relat. mol. hmotnosti 800 až 4000 a 1 až 1,2 ekvivalentu dikarboxylovej kyseliny alebo jej esteru na použitý diamínopolyetylenglykol.