



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

215440

(11)

(B1)

(22) Prihlášené 09 01 81

(21) (PV 177-81)

(40) Zverejnené 10 09 81

(45) Vydané 01 01 85

(51) Int. Cl.³

C 08 L 77/00

D 01 F 6/60

(75)

Autor vynálezu

DROBNÝ MICHAL ing., Svit, BENICKÝ MILAN ing. CSc., Poprad, VALČÁK
LADISLAV, VARGA TIBOR ing., Svit, LUKÁČ ALFONZ ing., Poprad

(54) Spôsob prípravy polyamidu-6, antistaticky modifikovaného

Spôsob prípravy antistaticky modifikovaného polyamidu-6 tak, že ku epsilon-kaprolaktámu pred jeho hydrolytickou polymerizáciou sa pridá tekutý koncentrát polyéteramidu v množstve zodpovedajúcom prídavku 1 až 5 % hm. jeho hlavnej reakčnej zložky, t.j. diaminopolyetylénglykolu na hmotnosť monoméru, pričom tekutý koncentrát polyéteramidu je disperznou zmesou 30 až 60 % hm. polyéteramidu a 40 až 70 % hm. polárnych rozpúšťadiel s výhodou vody, etylénglykolu, jeho oligomérov alebo ich zmesí.

Predmetom tohoto vynálezu je príprava antistaticky modifikovaného polyamidu-6.

Antistatická modifikácia polyamidov a polyamidových výrobkov za účelom zlepšenia ich fyzikálnych vlastností sa prevádza najčastejšie prídavkom rôznych látok, v ktorých ako fyzikálna alebo chemická zložka vystupujú polyglykoly alebo ich deriváty.

Do tejto kategórie modifikátorov spadajú medzi inými polyéteramidy. Tieto majú dobré antistatické účinky a dobrú odolnosť voči vypieraniu. Doteraz popísané postupy prípravy modifikovaných polyamidov a polyamidových výrobkov, predovšetkým vlákien s obsahom týchto modifikátorov, sú však spojené s viacerými doteraz neúplne doriešenými technickými problémami.

Modifikátory polyéteramidového typu sa dajú do polyméru zabudovať zmiešaním tavenín modifikátora a polyméru pri teplotách nad teplotou tavenia obidvoch zložiek, alebo tým spôsobom, že sa najprv pripraví mechanická zmes týchto zložiek v práškovej alebo granulovanej forme a táto sa potom pretaví a zhomogenizuje vo vhodnom zariadení.

Hlavné problémy obidvoch postupov vyplývajú predovšetkým z toho, že príprava modifikátora v granulovanej alebo práškovej forme nie je technicky doteraz uspokojivo zvládnutá. Modifikátor je výrazne nekryštalickým alebo nízkokryštalickým relatívne nízkomolekulovým polymérom.

Z toho vyplýva pomalé tuhnutie pri chladení jeho taveniny a viacmenej lepivý charakter. Okrem toho silne botná alebo sa rozpúšťa tak pôsobením vody, ako aj organických rozpúšťadiel. Súhrn týchto vlastností bráni úspešnému riešeniu drvenia i granulácie modifikátora.

Na druhej strane manipulácie s modifikátorom stuhnutým v blokoch alebo v prepravných nádobách je náročná hlavne pri opätovnom pretavení, ktoré je zdĺhavé a prebieha pri teplotách nad 150 °C, pri ktorých je už nutné pracovať v ochrannnej inertnej atmosfére. Určitú výhodu predstavuje postup, pri ktorom sa roztavený modifikátor po skončení prípravy – polykondenzácie – bez schladenia privádza a dávkuje k polyméru. V takomto prípade je však potrebné pomerne náročné zariadenie pre transport, udržiavanie a zmiešavanie taveniny modifikátora s polymérom. Toto musí byť súčasťou linky na prípravu modifikovaného polyméru.

To ovšem značí, že výroba modifikátora v tomto postupe sa viaže na výrobu polyméru a modifikátor sa nemôže stať komerčným produktom. Alternatívne pridávanie doteraz popísaných polyéteramidov a popísanými postupmi k monoméru tiež nepredstavuje vyhovujúce technické riešenie problému, pretože teplotu zmiešavania určuje zložka s vyššou teplotou tavenia.

Uvedené problémy možno však technicky prijateľne riešiť tým, že sa k modifikácii použije modifikátor polyéteramidového typu upravený pô-

sobením rozpúšťadiel a zvýšenej teploty tak, že pri normálnej alebo málo zvýšenej teplote vystupuje v tekutej forme a takto upravený modifikátor sa pridáva k polyamidotvornému monoméru.

Ukázalo sa, že antistatický polyamid-6 a modifikované vlákna možno pripraviť zvedením polyéteramidov, ktoré sú polykondenzačnými produktami zmesi diamínopolyetylenglykolu s relat. mol. hmotnosťou 600–2000, dikarboxylových kyselín s obsahom 4–12 atómov uhlíka, alebo ich esterov v množstve 1–1,2 ekvivalentu na použitý diamínopolyetylenglykol a prídavku ďalších zložiek ako sú napr. ϵ -kaprolaktám alebo kyselina ϵ -amínokaprónová, stabilizátory, činidlá spôsobujúce vetvenie molekúl modifikátora a i v takom množstve, aby sa hmotn. obsah diamínopolyetylenglykolu v polyéteramidoch pohyboval v rozmedzí 50–92 % takým spôsobom, že ku -kaprolaktámu pred prevedením jeho hydrolytickej polymerizácie sa pridá tekutý koncentrát polyéteramidu v množstve zodpovedajúcom prídavku 1–5 % jeho hlavnej reakčnej zložky na hmotnosť, pričom tekutý koncentrát je disperznou zmesou 30–60 % hm. polyéteramidu a 40–70 % hm. polárnych rozpúšťadiel s výhodou vody, etylenglykolu, jeho oligomérov alebo ich zmesi.

Modifikátor sa k zmesi pridáva za normálnej alebo málo zvýšenej teploty maximálne do 120 °C. Množstvo prídavku vody alebo iných rozpúšťadiel je pritom také, že neruší nasledujúci proces prípravy polyméru. Musí však stačiť pre stekutenie potrebného množstva modifikátora.

Výhodou navrhnutého postupu je možnosť pracovať s východiskovými látkami pre prípravu modifikovaného polyméru pri ich vsádzke pred vlastným zahájením polymerizácie, alebo v jej počiatočných štádiách pri pomerne miernych teplotných podmienkach, pri ktorých nie je nutné pracovať v prísne inertnej atmosfére a v uzavretom systéme. Toto veľmi zjednodušuje a uľahčuje prevádzanie technologického procesu i jeho aparátúrne vybavenie.

Okrem toho sa podstatne zvyšuje bezpečnosť práce obsluhy zariadení. Stekutenie modifikátora alebo jeho predpolykondenzátu, jeho transport a dávkovanie možno prevádzať na bežnom príslušenstve polymerizačných zariadení napr. na zariadení pre prípravu a dávkovanie suspenzie TiO_2 , prípadne súbežne s jej prípravou.

Množstvo vody pre prípravu tekutého modifikátora – pre jeho úpravu do tekutej formy – môže byť menšie alebo rovnaké ako sa bežne používa do východiskovej násady pre prípravu bežného polyamidu. To znamená, že voda potrebná pre zahájenie polymerizácie sa môže vnieť spolu s modifikátorom, pri ktorom už vykonala funkciu stekujúceho činidla.

Okrem vody možno však použiť aj iné rozpúšťadlá, napr. glykol a jeho oligoméry alebo polyglykoly. Proces stekutenia modifikátora – polyéteramidu možno pritom urýchliť ohrievaním jeho zmesi so zvoleným rozpúšťadlom. Kvôli ľahkému stekute-

niu modifikátora je výhodné, ak sa použije produkt s obsahom diamínopolyglykolu nad 55 %.

Navrhnutý spôsob pridávania modifikátora k polyméru možno uskutočniť bez nových dopĺňujúcich zariadení. Spôsob manipulácie možno zvoliť tak, aby obsluha neprichádzala do priameho styku s horúcimi médiami.

V priebehu polymerizácie kaprolaktámu resp. iného polyamidotvorného monoméru, prítomný modifikátor podstatne nemení svoje chemické vlastnosti. Nemožno ovšem vylúčiť, že do určitej miery sa uplatnia preamidačné reakcie, pri ktorých môže dôjsť k prípadnému prepojeniu molekúl modifikátora s molekulami polyméru.

Toto však neprebíha v takej miere, aby zanikla žiaduca pohyblivosť významného podielu molekúl modifikátora a znižovala sa jeho antistatická účinnosť. Na druhej strane dochádza tým k určitému ďalšiemu zníženiu vypierateľnosti modifikátora.

Príklad 1

Ku zmesi 2 kg kaprolaktámu a 4,4 g kyseliny benzoovej sa pridalo 150 g tekutého 40%-ného hmotn. koncentrátu polyéteramidu vo vode. Zmes sa 6 hodín polymerizovala pri teplote 254 °C a potom zgranulovala. Granulovaný modifikovaný polymér sa po extrakcii monoméru a vysušení

zvláknil pri 275 °C a odťahovej rýchlosti 700 m/min cez 20 otvorovú hubicu. Vlákná po vydĺžení na pomer 1 : 2,7 mali pevnosť 4,3 cN/dtex a ťažnosť 29 % a mali antistatické vlastnosti. Hodnota ich elstat. náboja vyjadrená napätím (V) predstavovala 26 % hodnoty napätia nemodifikovaných vlákien.

Použitý koncentrát polyéteramidu je disperziou polykondenzátu zmesi 65 % diamínopolyetylén-glykolu o relatívnej mol. hmotnosti 1600, jemu zodpovedajúceho 1,1 ekvivalentu kyseliny adipovej a zvyšku do 100 % epsilon-kaprolaktámu. Dispergácia sa previedla štvorhodinovým varom 40 % zmesi polykondenzátu s vodou.

Príklad 2

Postup bol zhodný s príkladom 1 s tým rozdielom, že tekutý koncentrát polyéteramidu obsahoval súčasne 5 % hmotn. titanovej beloby. Výsledné vlastnosti vlákien boli podobné ako v príklade 1.

Príklad 3

Postup bol podobný ako v príklade 1 s tým rozdielom, že k príprave použitého koncentrátu polyéteramidu sa namiesto vody použila zmes 60 % vody a 40 % dietylén-glykolu.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob prípravy polyamidu-6, antistaticky modifikovaného zavedením polyéteramidov, ktoré sú polykondenzačnými produktami, zmesi diamínopolyetylén-glykolu s relat. mol. hmotnosťou 600–2000, dikarboxylových kyselín s obsahom 4–12 atómov uhlíka alebo ich esterov v množstve 1–1,2 ekvivalentu na použitý diamínopolyetylén-glykol a prídavku ďalších zložiek ako sú ϵ -kaprolaktám alebo kyselina ϵ -amínokaprónová, stabilizátory, činidla spôsobujúce vetvenie molekúl modifikátora a i. v takom množstve, aby sa hmotn. obsah diamínopolyetylén-glykolu v polyéterami-

doch pohyboval v rozmedzí 50–92 %, vyznačujúci sa tým, že ku ϵ -kaprolaktámu pred prevedením jeho hydrolytickej polymerizácie sa pridá tekutý koncentrát polyéteramidu v množstve zodpovedajúcom prídavku 1–5 % jeho hlavnej reakčnej zložky t.j. diamínopolyetylén-glykolu na hmotnosť monoméru, pričom tekutý koncentrát polyéteramidu je disperznou zmesou 30–60 % hm. polyéteramidu a 40–70 % hm. polárnych rozpúšťadiel s výhodou vody, etylén-glykolu, jeho oligomérov alebo ich zmesi.