



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

213 571

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita 13 09 77
(22) Přihlášeno
(21) PV 5952 - 77

(51) Int. Cl. D 01 F 1/10

(32)(31)(33) Právo přednosti od 25 10 76
/WP D 01F/195 422/
od 16 05 77 /WP D 01F/198 939/
Německá demokratická republika

(40) Zveřejněno 15 09 81
(45) Vydáno 01 03 84

(75)

Autor vynálezu

CIEMENS HANS dr.dipl.chem., SAALFELD, LANGNER KARL dr.dipl.chem.,
TARGER ERERHARD dr.dipl. chem., HUDOL STADT-SCHWARZA,
BARTHEL PETER dr.dipl.chem. HUDOLSTADT, SPIESS HEIDEMARIE dr.dipl.chem.
HALLE-NEUSTADT, KRÜGER KLAUS , HUDOLSTADT-SCHWARZA /NDR/

(54)

Způsob výroby permanentně antielektrostatických polyamidových vláknitých materiálů.

1

Vynález se týká způsobu výroby polyamidových vláknitých materiálů s antielektrostatickými vlastnostmi, které jsou velmi stálé, se zlepšeným transportem vlhkosti a dobrou technologickou zpracovatelností na vlákna, která se používají pro výrobu oděvních a bytových textilií.

Je známo že se elektrostatické náboje na povrchu polyamidového hedvábí a polyamidových vláken zmenšují dodatečným zpracováním hotových vláken. Jeden způsob spočívá v tom, že se na vlákna pro zvýšení jejich vodivosti aplikuje tenká hydrofilní nebo kapilární aktivní látka, antielektrostatické tensidy./DOS 2 504 936, DOS 1 669 410/. Dosažený antielektrostatický účinek je však pouze krátkodobý.

Je také známa povrchová aplikace polymerních, ve vodě nerozpustných antistatik - DOS 2 243 425 , srovn. US patentový spis 3 473 956/, avšak jejich použití přináší s sebou značné technické potíže a účinek není stálý.

Jiná řešení používají kopolyamidy. Ty však nesaručují požadované textilní vlastnosti.

Dále jsou známi způsoby, podle nichž se antistatika nevestavují do polyamidového řetězce jako stavební kameny komonomery, nýbrž jsou v polyamidu přítomny jako samostatná fáze. Pro tento účel byly navrženy a používány na základě svých hydrofilních vlastností a svého jednoduchého způsobu výroby mimo jiné polyetylenglykoly jako vodivé přísady/ DAS 1 286 683, DOS 1 494 720, DOS 8 251 940, DOS 2 315 990/.

Antielektrostatický účinek polyamidů, modifikovaných podle známého stavu techniky

213 571

pomocí polyetylenglykolu, je rovněž málo stálý.

Pro odstranění nedostatku nedostatečné stálosti antielektrostatického účinku polyetylenglykolů při praní byly známi metody vnitřní aplikace antistatik, které používají místo čistých polyetylenglykolů polyetylenglykoly s mezičlánky s koncovými články. Tak se mimo jiné navrhuje použití etoxylovaných alkoholů s dlouhými řetězci /DOS 2 109 030, DOS 2 110 412, DOS 2 214 219/, aminů /DOS 2 123 062, DOS 2 158 552, DOS 2 306 066/, amidů kyselin/ DAS 1231 890/, heterocyklů se skupinami s aktivními protony /US patentový spis 3 700 662/, jakož i použití polyetylenglykolů s alkylovými skupinami na konci řetězců DAS 1 273 124/, jakož i použití blokových kopolymerů esterů z etylenoxydu a propylenoxydu /DOS 1 694 459, srov. DOS 2 251 280/.

Je také známa obrácená cesta modifikace polyalkylenglykolů na koncích řetězců hydrofilními solitvornými skupinami, například reakcí polyetylenglykolů s propansultonem /DOS 2 243 425/.

Známé metody použití modifikovaných polyetylenglykolů se však vyznačují řadou následujících nedostatků:

- Výroba modifikátorů je speciálně při použití komplikovanějších sloučenin, které se mají etoxylovat, velmi nákladné a jejich konečná čistota není postačující.
- Aby se dosáhlo antielektrostatických účinků dobré stálosti, doporučují se často koncentrace modifikátorů vyšší než 5%, které však při výrobě polyamidových vláknitých materiálů způsobují značné potíže při zvláknování a dloužení.
- I při nižších koncentracích modifikátorů než 5% byly často pozorovány potíže při zvláknování a dloužení. V případech, kdy koncentrace modifikátorů nižší než 5% umožňují dostatečnou technologickou zpracovatelnost, nedosáhne se často žádného postačujícího stálého účinku.

Dosud známá antistatika vyhovují vždy jen některým z požadavků na ně kladeným. Proto je účelem vynálezu vyvinout kombinaci sloučenin s antielektrostatickým účinkem, působícím při koncentraci nižší než 5% hmotnostních, stálým vůči praní, která by neměla nedostatky známých řešení.

Účelem vynálezu je dále vyrobit polyamidy, které by vykazovaly dobré permanentní antielektrostatické vlastnosti při současně dobrém zvláknování z taveniny, aniž by při tom polyamidy ztratily vlastní příznivé vlastnosti.

Úlohou vynálezu je výroba polyamidových vláknitých materiálů s antielektrostatickými vlastnostmi se zvýšenou stálostí, zlepšeným transportem vlhkosti a s dobrou technologickou zpracovatelností na vlákna, tím že se kombinují snadno přístupné adukty polyetylenoxydu definovaného složení navzájem a používají se v koncentraci nižší než 5%, takže se získají polyamidy s dobrým antielektrostatickým účinkem a s vynikající technologickou zpracovatelností na vlákna, jejichž sama o sobě postačující stálost se může při extrémních požadavcích s výhodou dále zvýšit přísadou solitvorných, povrchově neaktivních, nízkomolekulárních organických sloučenin, které zakotvují pevné ionty do polyamidové matrice.

Přitom jsou jako mezní hodnoty pro postačující účinek i při suchém klimu žádoucí následující hodnoty při 40 °C relativní vlhkosti vzduchu a 20 °C:

doba plnění : ≤ 300 s

odpor vztažený na plochu : $\leq 5 \times 10^{13} \Omega$

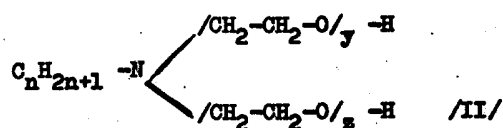
Úloha je vyřešena tím, že se způsob výroby permanentně antielektrostatických polyamidových vláknitých materiálů na bázi způsobu zvláknování z taveniny s procesními stipni polymerací, zvláknováním a dlužením pomocí systému modifikátoru, jehož složky se mohou přidávat společně nebo jednotlivě, uspořádá tak, že se k polymeru, popřípadě monometru přidává systém modifikátoru, skládající se ze dvou hlavních složek: ethoxylovaného mastného alkoholu obecného vzorce I,



kde je

$20 \geq n \geq 12$ a $x \geq 4$, s výhodou 50 až 100,

a ethoxylovaného terciárního aminu obecného vzorce II,



kde je $18 - n \geq 12$ a součet $y + z \geq 20$, s výhodou 50 až 100,

a s výhodou z další přísady,

solitvorné sloučeniny obecného vzorce III,



kde znamenají

M vodík nebo alkalický kov,

R fenylenovou nebo naftylenovou skupinu,

X vodík nebo acetylenový zbytek,

n číslo 1 až 3,

v koncentraci 1 až 5% hmotnostních, s výhodou 2 až 3% hmotnostních, vztaženo na hmotu polymeru, přičemž systém modifikátoru skládající se složky obecného vzorce I a složky obecného vzorce II, popřípadě ze složky obecného vzorce I a složky obecného vzorce II a složky obecného vzorce III, obsahuje minimálně 50%, s výhodou 65 až 95%, složky obecného vzorce II, systém modifikátoru skládající se ze složky obecného vzorce I a II a III obsahuje minimálně 20%, s výhodou 3 až 10% složky obecného vzorce III.

Systém modifikátoru se může k monomeru nebo polymeru přidávat před polymerací, během ní nebo po ní. Další výhodná cesta řešení spočívá v tom, že se obě složky obecného vzorce II a III přidávají k monometru a k polymeru, zatím co složka modifikátoru obecného vzorce I se přidává buď také k polymeru, popřípadě monomeru, nebo jako součást zvláknující preparace se přidává během zvláknovacího procesu, přičemž povrchové pokrytí činí 0,05 až 0,5% hmotnostního s výhodou 0,1 až 0,3% hmotnostního, vztaženo na hedvábí.

Přednosti způsobu podle vynálezu lze spatřovat v příznivé technologické zpracovatelnosti takto modifikovaného polyamidu, zlepšeného transportu vlhkosti a ve vysoké stálosti vynikajícího antielektrostatického účinku při praní, který se uskutečňuje podle vynálezu vzájemným synergetickým pozitivním ovlivněním jednotlivých složek.

Kromě toho se speciální kombinace účinků společným použitím složek obecného vzorce I a II dosáhne tím, že složka obecného vzorce II umožní obzvláště dobré antistatické

účinky a dobrou schopnost migrace, složka obecného vzorce I dodatečně podstatné zlepšení při procesu tvorby vláken, jakož i textilním zpracování modifikovaných polyamidových vláknitých materiálů na základě speciálních kluzných účinků.

Antistatikum, tvořené směsí neionogenních aduktů polyetylenu a popřípadě solitvorných přísad, se může nanášet společně s účastníky reakce tvořícími polyamid před polymerací popřípadě během polymerace nebo odděleně tak, že se solitvorné přísady přidávají k vázce monomeru a neionogenní adukty polyetylglykolu se smíchávají jako čistá látka nebo ve formě dávky vzorku granulátu a taveným polyamidem, například zaváděním do směšovací oblasti extruderu, před extrudováním taveniny na vlákna. Posledně uvedený způsob práce představuje obzvláště upotřebitelný pro ty adukty polyetylglykolu, které jsou citlivé vůči teplu a podléhají oxidaci.

Nyní bylo zjištěno, že se systém modifikátoru podle vynálezu může nanášet i jako složka zvláknovací úpravy na povrch vláken, přičemž povrchové pokrytí činí 0,05 až 0,5% hmotnostního, s výhodou 0,1 až 0,3 hmot., vztaženo na hmotu hedvábí.

Dále bylo zjištěno, že ethoxylovaný mastný alkohol přidávaný při zvláknovací úpravě může vykazovat ethoxylační stupeň 4 až 100.

Vlákna modifikovaná antielektrostaticky podle vynálezu mohou obsahovat i další vhodné přísady jako stabilizátory vůči účinku světla, stabilizátory vůči oxidaci, stabilizátory vůči teplu, matovací čidla, barviva, optické zjasňovací přípravky nebo jiné.

Ve vláknitých polyamidových materiálech podle vynálezu mohou být obsaženy i jiné přísady, například takové, které zlepšují dispergovatelnost polyetylglykolových derivátů nebo takové, které pozitivně ovlivňují barvitelnost polyamidových vláken a brání jejich zašpinění. Vynález bude dále blíže vysvětlen s pomocí příkladů provedení.

Příklad 1

Autokláv o užitém obsahu 280l byl naplněn 97 kg kaprolaktamu, 4 kg vody, 0,40 kg matovacího činidla, 0,08 kg kyseliny octové jako stabilizátoru řetězcu a 3,0kg neiontové kombinace modifikátoru /sestavujícího z 0,75 kg etoxylovaného mastného alkoholu se 100 ethoxylovými jednotkami počet C atomů alkoholu = 14 až 16 /, jakož i 2,25 kg ethoxylovaného mastného aminu se 100 ethoxylovými jednotkami /počet C atomů aminu = 18 až 20/. Reakční várka byla polymerována 6 hod. při tlaku 5 kp/cm² a při teplotě 250 °C. Během následujících dvou hodin byl autokláv uvolňován z tlaku. Fáze dopolymerizace se prováděla 5 hodin při normálním tlaku.

Získaný polyamid byl extrahován na sbytkový extrakt (0,8 % a sušen. Suchý granulát měl relativní rozpouštěcí viskozitu 2,55. Granulát byl zvláknován na extruderu na jemné hedvábí s titrem 4,4 tex /9/. Z tohoto vyrobená řetízková pletenina byla skoušena s ohledem na její permanentní antielektrostatický účinek. Při tom byly získány následující výsledky :

Doba lpění /sekundy/ při 40 % relativní vlhkosti vzduchu a 20 °C :

po sbavení preparace	55
po 10 praních	140
po 20 praních	200

Příklad 2

Za analogických podmínek jako v příkladu 1 byl vyroben modifikovaný polyamid, který dodatečně ke kombinaci modifikátoru popsané v příkladu 1 obsahoval 0,1 % solitvorných složek modifikátoru.

Zvlákňování, dloužení a dodatečné zpracování hedvábí se provádí jako v příkladu 1.

Zkoušky permanentního antielektrostatického chování řetízkové pleteniny poskytly výsledky uvedené níže :

Doba plnění /sekundy/ při 40 % relativní vlhkosti vzduchu a 20 °C :

po zbavení preparace	50
po 10 praních	81
po 20 praních	120

Příklad 3

Do kontinuálně pracující reakční VK-trubice bylo kontinuálně přiváděno 15 kg reakční směsi za :
za hodinu, která měla následující složení :

- 95,06 % kaprolaktamu,
- 2,00 % vody
- 0,35 % matovacího činidla,
- 0,09 % kyseliny octové,
- 2,50 % neiontové kombinace modifikátoru,

sestavujícího z 1,5 % ethoxylovaného mastného aminu s počtem C-atomů 12 až 15, a se stupněm ethoxylace 20 a 1,0 % ethoxylovaného mastného alkoholu s počtem C-atomů 14 až 18 se stupněm ethoxylace 50.

Doba prosazení ve VK-trubici činila 20 hodin. U granulátu připraveného ke zvlákňování byla zjištěna relativní rozpouštěcí viskozita 2,51, zbytkový extrakt 0,7 %.

Zvlákňování granulátu na jemné hedvábí se provádělo analogicky jako v příkladech 1, 2. Měření prováděné na řetízkových pleteninách z něho vyrobených poskytlo následující hodnoty :

Doba lpění / sekundy / při 40 % relativní vlhkosti vzduchu a 20 °C :

po zbavení preparace	60'
po 10 praních	130,
po 20 praních	280.

Příklad 4

Analogicky jako v příkladu 3 byla polymerována následující reakční várka :

- 94,86 % kaprolaktamu,
- 2,00 % vody,
- 0,35 % matovacího činidla,
- 0,09 % kyseliny octové,
- 0,20 % solitvorné složky natriumacetylsulfanilátu,
- 2,50 % neiontové kombinace modifikátoru, skládajícího se z 1,5 % ethoxylovaného mastného aminu / počet C-atomů 16 až 18 / a

213 571

ethoxylačním stupněm 80 a 1,0 % ethoxylovaného mastného alkoholu /počet C-atomů 12 až 15/ s ethoxylačním stupněm 90.

Granulát s relativní rozpouštěcí viskozitou 2,49 a zbytkovým extraktem 0,82 % byl zvlákněn na jemné hedvábní s titrem 4,4 tex /9/. Permanentně antielektrostatické chování odpovídajících řetězkových pletenin poskytlo následující hodnoty:

Doba lpění /sekundy/ při 40 % relativní vlhkosti vzduchu a 20 °C:

po zbavení preparace	72,
po 10 praních	115,
po 20 praních	225,

Příklad 5

V popsané VK-reakční trubici byla polymerována následující reakční várka :

- 97,37 % kaprolaktamu,
- 2,00 % vody,
- 0,35 % matovacího činidla,
- 0,08 % kyseliny octové,
- 0,20 % dvojsodné soli 1-naftylamin-4,8-disulfonové kyseliny.

Přísada 2,5 % neionogenní, povrchově aktivní kombinace modifikátoru, skládající se ze 2,0 % ethoxylovaného mastného aminu /počet C-atomů 14 až 18/ s 90 ethoxylovými jednotkami a z 0,5 % ethoxylovaného mastného alkoholu /počet C-atomů 12 až 14/ se 60 ethoxylovými jednotkami se prováděla dávkovacím zařízením v dolní třetině reakční VK- trubice přes boční přípojku.

Granulát připravený pro zvláknění měl relativní rozpouštěcí viskozitu 2,49 a zbytkový extrakt 0,89 %. Z tohoto bylo vyrobeno jemné hedvábní s titrem 4,4 tex /9/ a toto bylo zpracováno na řetězkovou pleteninu.

Měření doby plnění poskytly pro odpreparovaný materiál při 40 % relativní vlhkosti vzduchu a 20 °C 55 sekund.

Tato hodnota se po 10 praních zvýšila na 100 sekund. po 20 praních na 160 sekund.

Příklad 6

Reakční várka skládající se z

- 97,48 % kaprolaktamu,
- 2,00 % vody
- 0,34 matovacího činidla,
- 0,10 % solitverné složky modifikátoru
- p-acetylnatriumsulfanilátu a
- 0,08 % kyseliny octové,

byla polymerována analogicky jako v příkladu 3. Získaný granulát polyamidu měl relativní rozpouštěcí viskozitu 2,56 a zbytkový extrakt 0,69 % . Tento granulát byl zvlákněn na jemné hedvábní s titrem 4,4 tex /9/.

Přídavek neiontové povrchově aktivní kombinace modifikátoru , skládající se z 1 % ethoxylovaného mastného aminu /počet C-atomů 16 až 18/ se 100 ethoxylovými jednotkami a z 1 % ethoxylovaného mastného alkoholu /počet C-atomů 16 až 18/ s 50 ethoxylovými jednotkami, se prováděl v rostaveném stavu pomocí dávkovacího čerpadla do směšovací

sóny extruderu.

Permanentně antielektrostatické vlastnosti byly názorně ukázány pomocí změřených dob plnění při 40 % relativní vlhkosti vzduchu a 20 °C :

po sbavení preparace	91,
po 10 praních	140,
po 20 praních	194,

Příklad 7

V popsané reakční VK trubici byl analogicky jako v příkladu 6 vyroben polyamidový granulát, který obsahoval místo p-acetylnatriumsulfanilátu jako solitvornou složku modifikátoru 0,1 % kyseliny sulfanilové. Tento granulát měl relativní rozpouštěcí viskozitu 2,48 a zbytkový extrakt 0,63 %.

Paralelně k tomu byl vyroben v autoklávu polyamidový granulát, který obsahoval asi 15 % hmotnostních neiontové kombinace modifikátoru, sestávající ze stejných hmotnostních dílů ethoxylovaného mastného aminu /počet C-atomů 14 až 18/ s 50 ethoxylovými jednotkami. Získaný extrahovaný a usušený granulát měl relativní rozpouštěcí viskozitu 2,31 a zbytkový extrakt 1,11 %.

Tento granulát s vysokým podílem modifikátoru byl smíchán s granulátem vyrobeným v reakční VK trubici, obsahující sůl, v poměru 1 : 4, a společně zvlákňován na extruderu na jemné hedvábní. Měření antielektrostatického účinku na odpovídajících řetízkových pleteninách poskytlo následující hodnoty /40 % relativní vlhkosti vzduchu, 20 °C/.

	dobu plnění /sekundy/
zbaveno preparace	75,
po 10 praních	130,
po 20 praních	175,

Příklad 8

Do kontinuálně pracující reakční VK trubky bylo přiváděno 15 kg reakční směsi následujícího složení :

- 95,56 % kaprolaktamu,
- 2,00 % vody
- 0,35 % matovacího činidla,
- 0,09 % kyseliny octové,
- 2,00 % ethoxylovaného mastného aminu /počet C-atomů 14 až 18/ s 85 ethoxylovými jednotkami.

Polymerace se prováděla analogicky jako v příkladu 3. Extrahovaný a usušený granulát měl relativní rozpouštěcí viskozitu 2,52 a zbytkový extrakt 0,90 % .Modifikovaný granulát byl zvlákňován na jemné hedvábní s titrem 4,4 tex/9/. Do zvlákňovací preparace bylo přidáno 2 % složky modifikátoru ethoxylovaného lojového alkoholu s ethoxylačním stupněm 4, která vedla k vyloučení modifikátoru na povrchu hedvábní asi 0,2 %, vztaženo na hmotu hedvábní.

Modifikované hedvábní bylo zpracováno na řetízkovou pleteninu.

Na řetízkové pletenině byly naměřeny následující hodnoty antistatika:

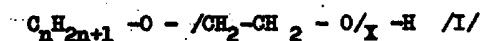
Doba lpění / sekundy/ při 40 % relativní vlhkosti vzduchu a 20 °C

po zbavení preparace	55
po 10 praních	165
po 20 praních	277

Přídavkem složky modifikátoru ethoxylovaného mastného alkoholu / ethoxylační stupeň 4 / bylo dodatečně dosaženo zřetelného zvýšení podílu plných cívek a soukacích hlav, jakož i zlepšení chování stříže z pleteniny.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob výroby permanentně antielektrostatických polyamidových vláknitých materiálů na bázi způsobů zvláknování z taveniny, se stupni procesu polymeraci, zvláknování z taveniny, se stupni procesu polymeraci, zvláknování a dloužením, pomocí systému modifikátoru, jehož složky se mohou přidávat k monomeru a roztavenému polymeru společně nebo odděleně k monomeru a roztavenému polymeru, popřípadě zvláknovacímu polymeru, vyznačující se tím, že se k monomeru nebo roztavenému, popřípadě zvláknovacímu polymeru přidává systém modifikátoru, sestávající ze dvou hlavních složek ethoxylovaného mastného alkoholu obecného vzorce I,

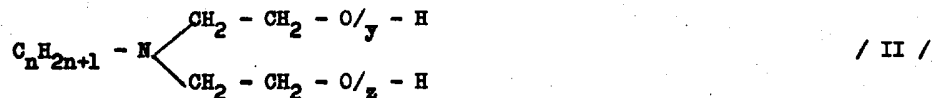


kde je

$20 \leq n \leq 12$ a

$x \geq 4$, s výhodou 50 až 100,

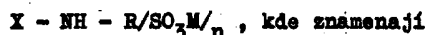
a ethoxylovaného terciárního aminu obecného vzorce II,



kde $18 \leq n \leq 12$ a součet $y + z \geq 20$, s výhodou 50 až 100,

v koncentraci 1 až 5 % hmot., s výhodou 2 až 3 % hmot., vztažena na hmotu polymeru, přičemž systém modifikátoru, skládající se ze složky obecného vzorce I a složky obecného vzorce II, obsahuje minimálně 50 %, s výhodou 65 až 95 % složky obecného vzorce II.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se systém modifikátoru skládajícího se ze složky obecného vzorce I a ze složky obecného vzorce II, přidává solitvorná sloučenina obecného vzorce III,



M vodík, nebo alkalický kov,

R fenylenovou, nebo naftylenovou skupinu,

X vodík, nebo acetylový zbytek,

n číslo 1 až 3,

přičemž systém modifikátoru, skládající se ze složek obecného vzorce I, obecného vzorce II, obecného vzorce III, obsahuje maximálně 20 %, s výhodou 3 až 10 % složky obecného vzorce III.

3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že se systém modifikátoru přidává k monomeru roztavenému nebo zvlákněvacímu polymeru před polymerací, během ní nebo po ní.
4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačující se tím, že se složka obecného vzorce II a složka obecného vzorce III systému modifikátoru přidávají k monomeru nebo roztavenému polymeru a složka obecného vzorce I systému modifikátoru se přidává jako součást zvlákněvací preparace ke zvlákněvacímu polymeru, přičemž povrchové pokrytí složky obecného vzorce I činí 0,05 až 0,5 % hmot., s výhodou 0,1 až 0,3 % hmot., staženo na hmotu hedvábí.