



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

215441

(11)

(B1)

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

(22) Prihlášené 09 01 81

(21) (PV 178-81)

(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

BENICKÝ MILAN ing. CSc., Poprad, DROBNÝ MICHAL ing., DUBEŇ JÁN,
Svit, KOVALČÍK ONDREJ ing., Poprad, VARGA TIBOR ing., FINKA
KAMIL ing., Svit

(54) Spôsob prípravy polyamidu-6, antistaticky modifikovaného

Spôsob prípravy antistaticky modifikovaného polyamidu-6 a najmä vlákien uľahčujúci zvládnutie prípravy tak, že pre modifikáciu sa použije nízkotavitelný polyéteramid s teplotou tavenia pod 120 °C vytvorený polykondenzátom zmesi s podielom 85 až 97 % hm. alfa-omega diamínopolyetylénglykolu s priemernou mol. hmotnosťou 800 až 4000 a dikarboxylovou kyselinou so 4 až 12 atomami uhlíka alebo jej esteru v množstve 1 až 1,2 ekvivalenta na použitý diaminoderivát polyglykolu, ktorý sa primieša ku monoméru-kaprolaktámu pred hydrolytickou polymerizáciou, alebo v jej počiatkových fázach.

Predmetom tohoto vynálezu je spôsob prípravy antistaticky modifikovaného polyamidu-6 a polyamidových vlákien.

Príprava antistaticky modifikovaných polyamidov sa prevádza za účelom zníženia elektrostatického náboja a tým zlepšenia fyzikálnych vlastností a môže sa zaistiť prídavkom určitých látok tzv. modifikátorov do hmoty polyméru. Medzi týmito látkami dôležité miesto zaujímajú polyéteramidy.

Pomocou nich sa dá zaistiť príprava modifikovaných polyamidov a polyamidových tvarovaných výrobkov s dobrými antistatickými vlastnosťami a ich odolnosťou voči vypieraniu. Doterajšia príprava modifikovaných polyamidov a tvarovaných polyamidových výrobkov, pri použití modifikátorov tohoto druhu spočívala v tom, že mechanická zmes modifikátora a polyméru spravidla v granulovanej forme sa za miešania pretavila, pričom vznikol granulát modifikovaného polyamidu vhodný pre prípravu vlákien.

Pri druhom možnom postupe sa takéto antistatické polyamidy pripravujú zmiešaním tavenín obidvoch zložiek t.j. roztaveného polyamidu a modifikátora.

Nevýhodou doterajších spôsobov prípravy polyamidov modifikovaných polyéteramidmi je ťažkopádnosť technologických postupov a nároky na formu a spôsob úpravy modifikátora.

Pri prvom postupe je potrebný ťažko dostupný granulovaný, alebo alternatívne práškový modifikátor. S ohľadom na teplotu mäknutia polyéteramidov a ich čiastočne lepkavý charakter je príprava práškového modifikátora v technickom meradle prakticky nemožná.

Rovnako aj príprava granulovaného modifikátora z rovnakých dôvodov je veľmi obtiažny a technicky nedoriešený problém.

Pri druhom postupe je vážnym problémom zmiešavanie a odmeriavanie zložiek pre prípravu modifikovaného polyméru pri teplote nad ich teplotou tavenia a v inertnej atmosfére. Tento postup si okrem toho vyžaduje osobitné doplnujúce zariadenia k výrobným linkám a prakticky je uskutočniteľný len pri spojení výroby modifikátora a prípravy modifikovaného polyméru do jednej výrobnéj linky.

Podstatne jednoduchší postup prípravy modifikovaného polyamidu je proces, pri ktorom sa modifikátory pridávajú do monoméru. Modifikátory pre takýto postup musia však mať zodpovedajúce fyzikálne a chemické vlastnosti. Predovšetkým ak pridávanie modifikátora k monoméru má byť výhodou oproti jeho pridávaniu k polyméru, potom použitý modifikátor sa musí taviť pri relatívne nízkej teplote spravidla pod, alebo málo nad teplotou tavenia monoméru.

Ďalej v priebehu polymerizácie nesmú strácať modifikačnú účinnosť, nesmú sa odmiešavať od roztaveného monoméru a vznikajúceho polyméru. Okrem toho samozrejme musia spĺňať všetky

základné požiadavky kladené na vyhovujúce modifikátory s antistatickou účinnosťou.

Ukázalo sa, že vhodným technicky prevediteľným spôsobom prípravy antistatického polyamidu-6 je primiešanie 1–6 % hm. polyéteramidu vyznačené tým, že k modifikácii sa použije nízkotaviteľný polyéteramid s teplotou tavenia pod 120 °C, tvoreným polykondenzátom s prevládajúcim vysokým podielom 85–97 % hm. α , ω -diamínopolyetylénglykolu s priemernou mol. hmotnosťou 800–4000 a dikarboxylovej kyseliny so 4–12 atómami uhlíka alebo jej esteru a tým, že takýto modifikátor sa primieša k monoméru – kaprolaktámu – pred prevedením hydrolytickej polymerizácie, alebo v počiatočných štádiách polymerizácie.

Tento postup má oproti starším postupom ďalšie výhody. Kladie menšie nároky na kvalitu modifikátora. Použitie modifikátora s vysokým podielom α , ω -diamínopolyglykolu t. j. s vysokým podielom jeho účinnej zložky umožňuje znížiť celkové množstvo jeho prídavku. To znižuje riziko nežiadúceho ovplyvnenia spracovateľských vlastností polyméru.

Na druhej strane navrhnutý postup v porovnaní s postupmi, ktoré si nárokuje aplikáciu zmesi nezreagovaných východiskových zložiek polyéteramidového modifikátora, alebo jeho jednotlivých zložiek, nevedie k takému priebehu kondenzačných reakcií, ktoré by boli spojené so stratou pohyblivosti a teda aj antistatickej účinnosti.

Ochranou proti takejto účasti navrhovaného modifikátora na priebehu polymerizácie sú amidické väzby, ktoré sa v daných podmienkach môžu ďalej meniť len preamidáciou, ktorá prebieha podstatne pomalšie ako porovnávané reakcie vzájomne nezreagovaných zložiek modifikátora.

Hlavnou výhodou navrhnutého spôsobu modifikácie prídavkom vhodných polyéteramidov do polyamidotvorného monoméru je možnosť pracovať pri pomerne nízkych teplotách, čo umožňuje technicky jednoduchú aplikáciu navrhnutého postupu bez osobitných náročných výrobných zariadení. Nízka teplota okrem toho znižuje možnosti zhoršovania vlastností modifikátora tepelným rozkladom a priebehom oxidačných reakcií, a tým i možnosti zhoršenia spracovateľských, mechanických a koloristických vlastností modifikovaného polyamidu a vlákien.

Postup prípravy modifikovaného polyamidu a modifikovaných tvarovaných polyamidových výrobkov podľa tohoto vynálezu demonštrujú bez obmedzenia rozsahu jeho platnosti nasledujúce príklady.

Príklad 1

Ku epsilon-kaprolaktámu sa pred polykondenzáciou pridala 3 % modifikátora polyéteramidového typu s vysokým obsahom 91 %

– diamínopolyetylénglykolu, pripraveného kondenzáciou z diamínopolyglykolu s relatívnou

priemernou mol. hmotnosťou 1610 s 1,12 ekvivalentným množstvom kyseliny adipovej a príslušným množstvom zodpovedajúcim percentuálnemu zloženiu epsilon-kaprolaktámu.

K zmesi sa pridalo 3 % vody a 0,22 % kyseliny benzoovej. Zmes sa polymerizovala v autokláve pri teplote 253 °C, počas 6 hodín.

Tavenina modifikovaného polyméru po skončení polymerizácie sa vytlačala v podobe strún, ktoré sa po ochladení kontinuálnym prechodom cez vodné vane posekali na granulovaný polymér. Tento sa extrakciou vodou zbavil monoméru a vysušil sa. Pripravený granulovaný modifikovaný polyamid sa zvláknil cez 12-otvorovú trubicu, pri odťahovej rýchlosti 1300 m/min.

Vlákná sa vydlžili na pomer 1 : 2,7. Vlákna mali mechanickú pevnosť 4,3 cN/dtex a ťažnosť 36 %.

Vlákná mali podstatne nižší sklon k vytváraniu statického náboja, ako vlákna nemodifikované. Hodnota elstat. napätia na povrchu vypratých úpletov z modifikovaných vlákien neprekračovala 25 % hodnoty náboja na úpletach nemodifikovaných vlákien. Pri mnohonásobne opakovaných praniach sa antistatický účinok čiastočne znižuje, hodnota náboja však neprekročí polovičnú hodnotu náboja nemodifikovaných vlákien.

Príklad 2

Postup ako v príklade 1 s tým rozdielom, že modifikátor sa pridával v množstve 4,5 %. Antistatické vlastnosti vlákien sa zvýšili, ovšem technologická istota jeho prípravy a jeho spracovateľnosť sa zhoršila.

Príklad 3

Postup ako v príklade 1 s tým, že modifikátor sa pridával v množstve 2 %. Hodnota napätia elstat. náboja bola vyššia ako v príklade 1. Neprekračovala však 30 % hodnoty náboja nemodifikovaných vlákien.

Znižovanie antistatickej účinnosti pri opakovanom praní bolo však rýchlejšie ako u vlákien v príklade 1.

Príklad 4

Postup ako v príklade 1. K príprave modifikovaného polyamidu sa však použil modifikátor s obsahom 86 % diamínopolyglykolu. Prípravu zmesi modifikátora s monomérom – kaprolaktámom čiastočne sťažila vyššia teplota tavenia modifikátora. Vlastnosti vlákien boli podobné ako v príklade 1.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob prípravy polyamidu-6, antistaticky modifikovaného prímiesou 1–6 % hmotn. polyéteramidu vyznačujúci sa tým, že k modifikácii sa použije nízkotaviteľný polyéteramid s teplotou tavenia pod 120 °C tvorený polykondenzátom zmesi s prevládajúcim vysokým podielom 85–97 % hmotn. α , ω -diamínopolyetylenglykolu s priemernou mol. hmotnosťou 800–4000 a dikar-

boxylovej kyseliny so 4–12 atómami uhlíka alebo jej esteru v množstve 1–1,2 ekvivalentu na použitý diamínoderivát polyglykolu, pričom uvedený modifikátor sa primiešava k monoméru – ϵ -kaprolaktámu – pred uskutočnením hydrolytickej polymerizácie, alebo v počiatočných fázach polymerizácie.