



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

200 255

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 31 03 76
(21) PV 2059 - 76

(51) Int. Cl.³

D 01 F 11/06

C 08 F 12/22

(40) Zveřejněno 28 04 79

(45) Vydáno 01 12 82

(75)

Autor vynálezu JIRSÁK OLDŘICH RNDr., HRADEC KRÁLOVÉ

KMEŤ JULIÁN ing., HUMENNÉ

BANGO JOZEF dipl. tech., HUMENNÉ

(54)

Antistatický prostředek pro trvalou antistatickou úpravu polyamidů

1

Vynález se týká antistatického prostředku pro trvalou antistatickou úpravu polyamidů, zvláště vláknotvorných polyamidů, který je možno aplikovat rozpuštěním ve výchozí polymerní směsi pro přípravu polymeru, v předpolymeru nebo mechanickou homogenizací do hotového polymeru.

Vývoj antistatických prostředků pro syntetické polymery, zvláště polymery, používané pro výrobu textilních surovin, je v současné době jedním z nejvíce sledovaných trendů rozvoje v této oblasti. Zájem bezpečnosti při používání syntetických polymerů a zvláště syntetických vláken a požadavky na komfort odívání a bydlení vedou výrobce k řešení složitých problémů antistatické úpravy.

Základním principem dosažení antistatických vlastností, které vylučují kumulaci třením vznikajícího statického náboje na povrchu syntetických materiálů a jeho následující vybíjení, je zvyšování elektrické vodivosti polymerů. K tomu se používají následující způsoby :

Nanesení elektricky vodivé látky na povrch syntetických vláken nebo výrobků z nich, provedení chemické reakce na povrchu vláken nebo výrobků z nich, při které dojde ke zvýšení obsahu polárních skupin na povrchu polymeru,

pokovování vláken,

nanesení uhlíku na povrch vláken,

příprava biokomponentního vlákna s vodivým uhlíkovým jádrem a

přímíchání kovových vláken k syntetickým vláknům.

Všechny uvedené způsoby mají nevýhody ve složité technologii přípravy upravených vláken, případně v nestálosti dosaženého efektu. Ceny upravených vláken jsou ve všech případech znatelně zvýšené. Často vznikají komplikace při zpracování těchto vláken nebo jsou nežádoucím způsobem ovlivněny další vlastnosti výrobků.

Dalším způsobem úpravy je modifikace polymeru cestou přípravy směsi polymer-modifikační činidlo nebo reakcí polymeru s modifikačním činidlem. Modifikační činidlo je možno přidat k monomeru před polymerací nebo smísit s polymerem nebo předpolymerem. Způsob je výhodný tím, že zpravidla umožňuje výrobu upravených polymerů nebo vláken na běžných typech zařízení. Jako modifikační činidla se užívají nejčastěji látky s alifatickým nebo polyalkoxylovým řetězcem, umožňující ukotvení činidla v polymeru a s polárními skupinami, zajišťujícími elektrickou vodivost. Je patentován velký počet takových sloučenin. Např. NSR patent č. 1 811 766 chrání způsob přípravy hydrofilních a antistatických polyamidů přidávkou 0,5 až 20 % mino a diesterů polyetylenoxidu s kyselinou fosforečnou. Sovětský patent č. 339 556 uvádí použití látek typu naftenyl-N,N-polyoxyetylen-alfa-betainů. Podle NSR patentu č. 2 019 458 se polymer modifikuje sulfokyselinami polyetylenoxidu. USA patent č. 3 878 174 uvádí použití triglyceridu nasycené mastné kyseliny. Při průzkumu patentové situace bylo nalezeno několik desítek chráněných modifikačních činidel, obsahujících polyetylenoxid.

Použití výše popsaných antistatických preparátů má však také některé nevýhody. Polární skupiny, jejichž přítomnost je nutná k snížení elektrického odporu polymeru, mohou ovlivňovat průběh polymerizační reakce, molekulovou hmotnost i nadmolekulovou strukturu základního polymeru a tím i jeho vlastnosti. Jako nevýhody takto modifikovaných vláken se uvádějí: snížená schopnost zotavení, změkčení polymeru, zhoršení fyzikálně-mechanických vlastností, snížená odolnost vůči oděru, zhoršení průběhu barvení a snížení stálosti vybarvení, snížení bělosti polymeru, nedostatečná antistatická účinnost, zvláště v prostředí s nižší relativní vlhkostí a další, převážně technologické problémy.

Výše uvedené nedostatky se odstraní použitím antistatického prostředku podle vynálezu. Na základě našich pokusů bylo zjištěno, že je možno aplikovat polární skupiny do polymeru tak, aby jen minimálně ovlivňovaly průběh polymerace a vlastnosti polymeru, vázaly se pevně ve hmotě polymeru a tvořily souvislé vrstvy, které i při nízké koncentraci polárních skupin zajišťují dostatečnou elektrickou vodivost. Podstatou vynálezu je antistatický prostředek pro trvalou antistatickou úpravu polyamidů, zvláště vláknotvorných polyamidů, složený z 99,5 až 70 % polyetylenoxidu s molekulovou hmotností 1 000 až 10 000 a z 0,5 až 30 % modifikovaného polyetylenoxidu, kterým je ester polyetylenoxidu s dikarboxylovou kyselinou s počtem uhlíků v molekule 2 až 12 nebo s kyselinou sírovou molekulové hmotnosti 1 000 až 10 000 nebo polyetylenoxid s koncovými karboxylovými skupinami molekulové hmotnosti 1 000 až 10 000.

Vysoký účinek popsaného antistatického prostředku a nízká míra ovlivnění dalších vlastností polyamidů a vláken z nich vyrobených spočívá v tom, že polyetylenoxid s mol. hmotností nad 1 000 vytváří v hmotě polyamidu částice koloidních rozměrů s velkým specifickým povrchem.

Polárně substituovaný polyetylenoxid je zabudován v těchto částicích tak, že polární skupiny jsou na povrchu částic vysoce zkoncentrovány do souvislých vodivých vrstev. Jedná se o podobný systém jako u emulze oleje ve vodě za přítomnosti emulgátoru. Koloidní rozměr částic zajišťuje odolnost činidla proti vypírání a velký aktivní povrch a vysoká koncentrace polárních skupin na tomto povrchu vede k dosažení silného antistatického účinku i při značně sníženém obsahu polárních skupin na hmotu polymeru ve srovnání s preparáty dosud známými. Možnost takto ukotvených polárních skupin ovlivňovat vlastnosti polymeru je značně snížena.

Antistatický prostředek podle vynálezu lze aplikovat v kterékoliv fázi výroby polymeru nebo do hotového polymeru. Je zřejmé, že modifikační prostředek lze připravit buď smíšením příslušných komponent, nebo substitucí výchozího polyetylenoxidu pomocí chemické reakce, vedené do požadovaného stupně konverze.

Příklady

Byl připraven polyamidový granulát v reaktoru o obsahu 8 l při 254 °C v atmosféře dusíku při tlaku 0,3 MPa. Polymerizační doba 14 hodin. Výchozí směs obsahovala kaprolaktam, 0,25 mol. % kyseliny benzoové, 1 hmot. % vody, 0,4 % titanové běloby a modifikační činidlo. Granulát byl po extrakci horkou vodou /14 hodin/ vakuově vysušen při 105 °C /20 hodin/. Provedlo se roštové zvláknování při odtahové rychlosti 1317 m/min a při teplotě 275 °C. Vlákno se dloužilo na konečný titr dtex 44 f 12 při dloužícím poměru 1 : 2,63 a navíjecí rychlosti 735 m/min. Antistatické vlastnosti vlákna bez úpravy /pouze odstranění preparace/, po vyvaření ve vodě 1 hod. a po praní v 6% roztoku pracího prostředku TIX po dobu 3 hod. při 40 °C byly hodnoceny na přístroji Static-Voltmeter a vyjádřený časem poklesu napětí přístroje ze 100 V na 50 V vybíjením přes pramen vláken, dlouhý 100 mm a vážící 0,1 g v prostředí s 65 % rel. vlhkostí a s teplotou 23 °C. K přípravě polymerů se použilo následujících antistatických činidel v udaných koncentracích a dosáhlo se výsledků, uvedených v tabulce.

Vzorek 1 : Srovnávací vzorek bez modifikačního činidla.

Vzorek 2 : Modifikační činidlo bylo připraveno zahříváním směsi polyetylenoxidu s průměrnou molekulovou hmotností 3000 /dále PEO 3000/ s kyselinou adipovou v molárním poměru 1:0,15 za přítomnosti 10 hmot. % vody 4 hodiny na 110 až 120 °C. Konduktometrickou titrací se zjistilo, že se esterifikovalo 9 % přítomné kyseliny adipové, tzn., že se esterifikovalo 0,675 % koncových hydroxylových skupin polyetylenoxidu. Následovala neutralizace vodným roztokem NaOH, vakuové odstranění vody a oddělení solí filtrací. Obsah činidla v polymeru 3,5 %.

Vzorek 3 : Činidlo jako u vzorku 2, obsah polymeru 6 %.

Vzorek 4 : Činidlo připraveno zahříváním směsi PEO 3000 s kyselinou šťavelovou v molárním poměru 1:2 za přítomnosti 10 hmot. % vody po dobu 4 hodiny na 110 až 120 °C. Konduktometrickou titrací byla nalezena konverze kyseliny šťavelové 3,6 %, což dává podíl esterifikovaných koncových skupin polyetylenoxidu 3,6 %. Po neutralizaci vodným roztokem NaOH vypadla sraženina, která byla odfiltrována. Obsah činidla v polymeru 5 %.

200 255

- Vzorek 5 : Činidlo připraveno z PEO 6000 stejným postupem jako u vzorku 4. Konverze koncových hydroxylových skupin byla 2,1 %. Koncentrace v polymeru 5 %.
- Vzorek 6 : Polárně substituovaný PEO byl připraven reakcí PEO 3000 s koncentrovanou kyselinou sírovou /výchozí molární poměr 1:3/ 60 min, při 60 °C. Nadbytek kyseliny sírové byl neutralizován NaOH a sulfatovaný produkt byl oddělen v dělicí nálevce. Produkt jsme hydrolyzovali v 2 N HCl a titrací roztokem NaOH se zjistila 29 % konverze koncových hydroxylových skupin polyetylenoxidu na ester kyseliny sírové. Produkt byl smíchán s PEO 3000 v poměru 1:99 a tato směs byla použita jako modifikační činidlo v koncentraci 5 % na polymer.
- Vzorek 7 : Modifikační činidlo jako u vzorku 6, poměr sulfatovaný PEO : PEO byl 5:95. Koncentrace směsi v polymeru 5%.
- Vzorek 8 : Polárně substituovaný PEO byl připraven reakcí PEO 1350 s koncentrovanou kyselinou sírovou jako u vzorku 6. Byla zjištěna 38% konverze koncových hydroxylových skupin na sulfát. modifikační činidlo se připravilo smícháním produktu reakce s PEO 1350 ve hmotnostním poměru 5:95. Obsah modifikátoru v polymeru 5 %.
- Vzorek 9 : Modifikační činidlo bylo připraveno z PEO 3000 oxidací manganistanem draselným v alkalickém prostředí. Konduktometrickou titrací koncových karboxylových skupin čištěného produktu se zjistilo, že oxidace proběhla u 43,3 % koncových hydroxylových skupin polyetylenoxidu. Produkt oxidace se smíchal s PEO 3000 v poměru 1:99. Obsah směsi v polymeru 5 %.
- Vzorek 10: 5 % směsi jako u vzorku 9, směs připravena v poměru 5:95.
- Vzorek 11: Na řekovém zvláknovacím stroji byl vyroben PAD kobercový kabílek při rychlosti zvláknování 500 m/min. Při výstupu z extrudéru byl k tavenině polyamidu dávkován preparát se složením jako u vzorku 7 přidavným dávkovacím zařízením s mechanickou homogenizací v celkové koncentraci 1,5 % na hmotnost polymeru. Kabílek byl prodloužen na poměr 1:3, tvarován pýchováním a třikrát sdružen na výsledný titr dtex 3600 f 210 na stroji KK-2.
- Vzorek 12: Kabílek byl připraven jako u vzorku 11 bez obsahu preparátu.

Tabulka Vlastnosti modifikovaných vláken

Vzor.č.	Pevnost cN/dtex	Tažnost %	Relat. viskozita H ₂ SO ₄ polymer	viskozita vlákno	Poločas poklesu napětí ze 100 V na 50V/s/ praní saponát	napětí ze 100 V na 50V/s/ praní saponát	napětí ze 100 V na 50V/s/ praní saponát
					bez úpravy	var voda	
1	4,6	43	2,52	2,76	nad 2000	nad 2000	nad 2000
2	4,7	36	2,30	2,70	20	361	4,8
3	4,7	38	2,41	2,80	4	37	2,4
4	4,3	33	2,53	2,72	5,4	35	5,8
5	5,2	32	2,48	2,80	3,6	94	2,8
6	4,7	36	2,37	2,65	5,8	31	6,2
7	4,6	38	2,42	2,63	1,8	3,6	0,8
8	4,4	42	2,38	2,61	3,2	108	12,1
9	4,5	32	2,40	2,71	7,2	122	15,6
10	4,6	37	2,47	2,69	3,9	78	4,5
11	4,1	32	2,61	2,62	12,5	197	40
12	4,1	34	2,61	2,65	nad 2000	nad 2000	nad 200

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Antistatický prostředek pro trvalou antistatickou úpravu polyamidů v hmotě, vyznačený tím, že se skládá z 99,5 až 70 hmotnostních % polyetylenoxidu s molekulovou hmotností 1 000 až 10 000 a z 0,5 až 30 hmotnostních % modifikovaného polyetylenoxidu, kterým je ester polyetylenoxidu s dikarboxylovou kyselinou s počtem uhlíků v molekule 2 až 12 nebo s kyselinou sírovou molekulové hmotnosti 1 000 až 10 000 nebo polyetylenoxid s koncovými karboxylovými skupinami molekulové hmotnosti 1 000 až 10 000.