



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

212645 ✓

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 19 02 80
(21) (PV 1212-80)

(51) Int. Cl.³

C 08 G 69/18

(40) Zveřejněno 31 08 81

(45) Vydáno 15 09 84

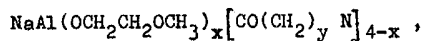
(75)
Autor vynálezu

MARÍK JIŘÍ ing. CSc., PRAHA, KUBÁNEK VLADIMÍR doc. ing. CSc.,
KRALUPY nad Vltavou, KRÁLÍČEK JAROSLAV prof. ing. DrSc., PRAHA,
ŠTĚRBÁČEK ZDENĚK ing. CSc., NERATOVICE,
ČÁSENSKÝ BOHUSLAV ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob výroby modifikovaného polyamidu

Účelem vynálezu je způsob výroby modifikovaného polyamidu, při němž se laktam nebo směs laktamů omega-amino-kyselin podrobuje aniontové aktivované polymeraci v přítomnosti červeného fosforu homogenně rozptýleného v reakční směsi, který se projevuje zejména nehořlavostí.

Jeho podstata spočívá v tom, že se polymerace provádí pod bodem tání polymeru a katalyzátorem polymerace je laktamohlinitan sodný obecného vzorce



kde $x = 2$ nebo 0 , $y = 3$ až 11 , tj. kaprolaktamohlinitan sodný. Výhodné je, jestliže se do reakční směsi přidává dihydro-bis(2-methoxyethoxy)hlinitan sodný.

Předmětem vynálezu je způsob výroby modifikovaného polyamidu, při němž se laktam nebo směs laktamů omega-aminokyselin podrobuje aniontové aktivované polymeraci v přítomnosti červeného fosforu homogenně rozptýleného v reakční směsi.

Současný rozvoj techniky ve stále větší míře vyžaduje zavádění nových polymerních materiálů o vlastnostech lépe vyhovujících požadavkům kladeným na dosud vyráběné polymery. Perspektivní cestou pro získání těchto polymerů je modifikace základních typů ať již chemickým nebo fyzikálním způsobem.

Polyamidy se díky svým fyzikálně-mechanickým vlastnostem staly vyhledávanými konstrukčními a vláknářskými materiály. Nejrozšířenějšími jsou polyamidy na bázi 6-kaprolaktamu a polykondenzáty diaminu s dikarbonovou kyselinou. Modifikací se podařilo snížit nebo odstranit některé nedostatky ve vlastnostech, ke kterým patří nízká houževnatost, úzký interval tání, stabilita polymeru vůči různým vlivům, barvení ve hmotě aj.

Vynález je zaměřen na řešení problémů hořlavosti polyamidů. V praxi je otázce snížení hořlavosti věnována poměrně značná pozornost. U polyamidů na bázi polykondenzátů nejrozšířenějších diaminů a dikarbonových kyselin byly získány tepelně odolnější a nehořlavé polymery buď syntézou výchozích látek obsahujících zabudované aromatické jádro nebo atomy fosforu (Brit. pat. 1 012 009, Jap. pat. 73 20040, Ger. Offen 2 542 053), anebo dodatečnou úpravou hotového polymeru (zpravidla v podobě vlákna) látkami schopnými vyvolat požadovaný retardační účinek. K nim patří např. látky obsahující halogen, dusík, anorganické prvky a především organické sloučeniny fosforu.

Polyamidy na bázi laktamů omega-aminokyselin byly modifikovány také řadou fosforečných sloučenin jako fosfinů, fosfinoxidů, esterů, kyseliny fosforečné aj., jejich přidávkou do výchozí reakční směsi. V naprosté většině případů je však otázka retardace hoření řešena přidáváním retardérů hoření k hotovému polymeru. Je využíváno i přidávkou kombinace červeného fosforu se syntetickou pryskyřicí, polykarbonátem apod. nebo látek obsahujících ve své molekule zabudovaný fosfor.

Přidávání retardérů hoření k hotovému polymeru je zpravidla doprovázeno řadou komplikací jako jsou otázky homogenizace, stability tavenin, zachování ostatních žádaných vlastností a proto je snahou řešit sledovaný efekt přímo při syntéze polyamidu. Ukázalo se, že tato cesta je schůdná i v případě polyamidu připraveného aniontovou aktivovanou polymerací laktamu omega-aminokyseliny, kdy se podařilo řešit otázku snížení hořlavosti i nehořlavosti přidáním červeného fosforu do taveniny laktamu. Dosud využívané katalytické systémy aniontové polymerace laktamů jsou mimořádně citlivé i na stopové množství nečistot a vlhkosti. Proto takto připravené polymery jsou silně ovlivněny ve svých vlastnostech a parametrech všemi těmito vlivy a totéž platí i o řízení a průběžích vlastních polymeračních procesů.

Tyto nedostatky a problémy odstraňuje vynález způsobu výroby modifikovaného polyamidu, při němž se 6-kaprolaktam nebo jeho směs s laktamy omega-aminokyselin s 7 až 12 atomy uhlíku v cyklu podrobí aniontové aktivované polymeraci v přítomnosti rozptýleného červeného fosforu v tavenině reakční směsi. Podstata vynálezu spočívá v tom, že se polymerace provádí nad bodem tání polymeru při teplotě od 463 do 543 K a katalyzátorem polymerace je laktamohlinitan sodný obecného vzorce $\text{NaAl}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_x [\text{CO}(\text{CH}_2)_y\text{N}]_{4-x}$, kde $x = 2$ nebo 0, $y = 3$ až 11, s výhodou 5, tj. kaprolaktamohlinitan sodný.

Obzvláště výhodné je, jestliže se do reakční směsi přidává dihydrido-bis(2-methoxyethoxy)hlinitan sodný. Červený fosfor do laktamu lze přidávat ve formě homogenní směsi s laktamem a přidané množství je od 0,1 do 3 % hmot. vztaženo na hmotnost vzniklé reakční směsi. Pro nehořlavou úpravu je u polyamidu vhodné užívat červený fosfor velkého povrchu, neboť se zvětšujícím se povrchem jeho účinnost roste. Navíc dochází snadněji k jeho homogennímu rozptýlení v tavenině laktamu nebo reakční směsi. Je výhodné, především z hlediska bezpečnosti práce, nepracovat se samotným červeným fosforem, ale jeho homogenní směsí s laktamem.

V této směsi lze fosfor zbavit zbytků vody, která je známým inhibitorem aniontové polymerace laktamů, odestilováním předku laktamu, 10 až 15 % hmot., za sníženého tlaku. Jako optimálním katalyzátorem popisované polymerace pro přípravu modifikovaného aniontového polymeru je laktamohlinitan sodný, který je schopen plnit svou funkci i za podmínek kdy standardní katalytické systémy selhávají, neboť je odolnější vůči inhibičnímu působení zbytkové vlhkosti a nečistot. To umožňuje připravit nehořlavé polyamidy aniontovou aktivovanou polymerací laktamů o vyšším obsahu červeného fosforu.

Vynález a jeho účinky jsou blíže vysvětleny na dále uvedených příkladech jeho provedení.

P ř í k l a d 1

Do 100 kg taveniny 6-kaprolaktamu promíchávané v nerezovém zásobníku pod inertem bylo vneseno 1,3 kg homogenní směsi 6-kaprolaktam a červený fosfor, jehož obsah činil 40 % hmot. a směs byla zhomogenizována. Současně bylo přidáno 0,8 % hmot. cyklického trimeru fenylozokyanátu jako aktivátoru polymerace. Do této směsi transportované do směšovače před polymeračním reaktorem bylo při teplotě 413 K nadávkováno 0,3 % mol. dihydrido-bis(2-methoxyethoxy) hlinitanu sodného. Při teplotě 503 K byla provedena polymerace. Výsledný polymer v podobě granulátu byl po extrakci vodou a po usušení vyhodnocen podle ČSN 3 456 15 a CEE/031-SEC/F135/74 RLC-5 jako nehořlavý.

P ř í k l a d 2

Ze zásobníku obsahující směs 6-kaprolaktamu a 12-laurolektamu, při hmotovém poměru 9;5:0,5 a 0,5 % mol. toluendiizokyanátu přicházela tato tavenina ve směšovači do styku s taveninou laktamu a červeného fosforu a 0,25 % mol. dikaprolaktamo-bis(2-methoxyethoxy) hlinitanu sodného tak, že bylo zajištěno dávkování 1,5 % hmot. červeného fosforu. Polymer získaný polymerací při 513 K byl nerozpustný v m-kresolu. Po extrakci ve vodě a vysušení byl vyhodnocen podle norem uvedených v příkladu 1 jako nehořlavý.

P ř í k l a d 3

Postup podle příkladu 1 s tím rozdílem, že bylo použito jako katalyzátoru 0,35 % mol. tetrakaprolaktamohlinitanu sodného a obsah červeného fosforu činil 2,65 % hmot. Po skončené polymeraci byl polymer dopolymerován při 448 K a vyhodnocen. Obsah polymeru činil 98,4 % hmot., polymer byl nerozpustný v m-kresolu a byl označen jako nehořlavý.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob výroby modifikovaného polyamidu, při němž se 6-kaprolaktam nebo jeho směs s laktamy omega-aminokyselin s 7 až 12 atomy uhlíku v cyklu podrobí aniontové aktivované polymeraci v přítomnosti červeného fosforu rozptýleného v reakční směsi, vyznačený tím, že se polymerace provádí při teplotě od 463 do 543 K za přítomnosti laktamohlinitanu sodného obecného vzorce $\text{NaAl}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_x[\text{CO}(\text{CH}_2)_y\text{N}]_{4-x}$, kde $x = 2$ nebo 0, $y = 3$ až 11, s výhodou $y = 5$ jako katalyzátoru polymerace.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se polymerace provádí za přítomnosti dihydrido-bis(2-methoxyethoxy)hlinitanu sodného.