



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 215443

(11) (B1)

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

(22) Prihlášené 09 01 81
(21) (PV 180-81)

(40) Zverejnené 10 09 81

(45) Vydané 01 01 85

(51) Int. Cl.³
C 08 G 69/48
D 01 F 6/60

(75)

Autor vynálezu

BENICKÝ MILAN ing. CSc., Poprad, DROBNÝ MICHAL ing., DIAČIK IVAN
ing. DrSc., ŠIMO RUDOLF ing. CSc., Svit, DŽUBAS FRANTIŠEK ing.,
LUKÁČ ALFONZ ing., Poprad, DUBEN JÁN, Svit

(54) Spôsob prípravy antistatického polyamidu-6

Spôsob prípravy antistatického polyamidu-6 jednoduchým zabudovaním modifikátora do polyméru pri zachovaní požadovaného modifikačného účinku. Modifikátorom je reakčný produkt zmesi diamínopolyetylénglykolu s dikarbónovou kyselinou (C 4-12) alebo jej esteru a ďalších zložiek, ako sú kaprolaktám, alebo kyselina amínokapronová, stabilizátory a činidlá vetviace molekuly. Pred hydrolytickou polymerizáciou sa do monoméru pridá 1 až 6 % hm. zmesi predpolykondenzátu základných zložiek a neupravených ďalších zložiek modifikátora polyéteramidového typu, pričom predpolykondenzát je tvorený diamínopolyetylénglykolom, dikarboxylovou kyselinou alebo jej esterom a prípadnou prímiesou častí ostatných zložiek modifikátora v množstve do 8 % hm. na jeho celkové množstvo a hydrolytická polymerizácia sa uskutoční za prítomnosti predpolykondenzátu z týchto zložiek.

Predmetom tohoto vynálezu je spôsob prípravy antistatického polyamidu-6, určeného pre výrobu najmä polyamidových vlákien.

Antistatická modifikácia polyamidového a obecné syntetických vlákien sa robí za účelom zníženia ich sklonu k vytváraniu elektrostatického náboja a tým zlepšeniu ich fyziologických vlastností. Takýto efekt sa dá dosiahnuť prídavkom niektorých látok, tzv. modifikátorov s obsahom polárnych skupín do hmoty polyméru, používaného na prípravu vlákien.

Vlastnosti modifikátorov a spôsob ich zabudovania do polyméru musia okrem zaistenia požadovaných antistatických vlastností polyamidov a výrobkov polyamidových spĺňať ešte ďalšie požiadavky, predovšetkým trvanlivosť modifikačného účinku, dobrú spracovateľnosť modifikovaného polyméru, nemajú v podstatnej miere zhoršovať mechanické vlastnosti výrobkov, zhoršovať ich koloristické vlastnosti a i.

Medzi látkami s antistatickými modifikačnými účinkami, ktoré s ohľadom na obmedzenie vyššie uvedenými požiadavkami, nadobudli priemyselné uplatnenie, prevládajú tie, ktoré využívajú antistatické vlastnosti polyglykolov a hlavne ich rôznych, prevažne funkčných derivátov. Medzi modifikátormi takéhoto typu majú význačné postavenie polyéteramidy, ktoré vznikajú kopolykondenzáciou diamínopolyetylénglykolov, dikarbónových kyselín, polyamidotvorných dvojfunkčných látok a ďalších prímiesí.

Modifikované polyamidy a polyamidové výrobky s prísadou polyéteramidov, ako modifikátorov majú veľmi dobré antistatické vlastnosti a dobrú odolnosť voči strate týchto vlastností, hlavne odolnosť voči vypieraniu modifikátora.

Napriek uvedeným prednostiam majú doteraz popísané spôsoby prípravy modifikovaných polyamidov a polyamidových výrobkov s prídavkom polyéteramidov ako modifikátorov viac nedostatkov, predovšetkým v zvládnutí ich technológie.

Doteraz popísané postupy prípravy vychádzajú z požiadavky prípravy intímnej zmesi polyméru s modifikátorom polyéteramidového typu tak, že vo vhodných zmiešavacích zariadeniach sa alebo zmiešajú taveniny obidvoch zložiek, alebo sa mechanická zmes granúl obidvoch zložiek pretaví pri teplotách nad ich teplotami tavenia. Obidva tieto postupy napriek ich technickej uskutočniteľnosti narážajú pri technologickej aplikácii na vážne problémy.

Prvý spôsob možno uskutočniť tak, že sa tavenina modifikátora bezprostredne po jeho príprave bez predchádzajúceho ochladenia a stuhnutia zmieša s taveninou polyamidu. To znamená, že príprava modifikátora i modifikovaného polyamidu sú časovo i miestne na seba viazané.

Okrem toho tento postup si vyžaduje osobitné zariadenie, na udržiavanie, transport, dávkovanie horúcej taveniny modifikátora a na jeho zmiešavanie s roztaveným polymérom.

Druhý spôsob si vyžaduje prípravu modifikátora

v podobe granulátu. Granulácia modifikátora vhodného zloženia je však v dôsledku jeho lepkavosti obtiažny a doteraz nedoriešený problém.

Alternatívne riešenie prípravy modifikovaných polyamidov tým spôsobom, že by sa polyéteramidový modifikátor, alebo jeho východiskové neupravené zložky pridali k východiskovým monomérom pred ich polymerizáciou resp. polykondenzáciou sa podľa doterajších poznatkov považuje za nevyhovujúce. Prídavok hotového polyéteramidového modifikátora, v doteraz popísanom a nárokovanom zložení, k monoméru naráža napriek určitým odlišnostiam na podobné ťažkosti ako jeho pridávanie k polyméru.

Primiešanie jednotlivých východiskových zložiek modifikátora, alebo ich fyzikálnej zmesi k monoméru pred polykondenzáciou sa vylučuje, pretože v takomto prípade sa antistatický účinok prejavuje slabo.

Vysvetľuje sa tým, že v takomto prípade nevznikne dostatočne pohyblivý blokový kopolymér modifikátora a vhodným pomerom polyéterových a polyamidových segmentov, ale že sa molekuly polyéteramidu pevne zabudujú v reťazcoch polyméru, pričom sa stratí požadovaná pohyblivosť a možnosť vytvorenia priestorovo súvisiaceho usporiadania polyéterových článkov v hmote polyméru.

Napriek uvedeným obmedzeniam sa podarilo rozpracovať jednoduchý postup prípravy modifikovaného polyamidu, ktorý využíva práve analógiu posledného spôsobu t. j. primiešanie zložiek modifikátora k monoméru pred jeho polymerizáciou. Pre tento spôsob prípravy modifikovaného polyamidu treba však použiť predupravené – predpolykondenzované zložky modifikátora.

Ukázalo sa, že výhodným postupom prípravy antistatického polyamidu-6, modifikovaného prímiesou 1–6 % hm. polyéteramidu, ktorý je reakčným produktom zmesi 40–85 % hm. diamínopolyetylénglykolu o priemernej mol. hmotnosti 600–4000, dikarboxylovej kyseliny, alebo jej esteru v množstve 1–1,2 ekvivalentu na použitý diamínopolyetylénglykolu a ďalších zložiek ako sú ϵ -kapolaktám, alebo kyselina ϵ -aminokapronová, stabilizátory, činidlá spôsobujúce vetvenie molekúl a i., je spôsob, pri ktorom sa do monoméru ϵ -kapolaktámu pred uskutočnením jeho hydrolytickej polymerizácie pridá 1–6 % hm. zmesi predpolykondenzátu základných zložiek a neupravených ďalších zložiek modifikátora polyéteramidového typu, pričom predpolykondenzát je tvorený diamínopolyetylénglykolom, dikarboxylovou kyselinou alebo jej esterom a prípadnou prímiesou časti ostatných zložiek modifikátora v množstve do 8 % hm. na jeho celkové množstvo.

Vlastná hydrolytická polymerizácia ϵ -kapolaktámu sa uskutoční za prítomnosti predpolykondenzátu z týchto zložiek.

Uvažované zloženie predpolykondenzátu sleduje požiadavku jeho tavitelnosti pri relatívne nízkej teplote.

Zložky, ktoré by za predpokladu, že by sa zúčastnili predpolykondenzácie, zvyšovali teplotu tavenia predpolykondenzátov sa môžu k modifikáčnej zmesi pridávať ako fyzikálne prímеси po uskutočnení predpolykondenzácie a pred jej pridávaním k monoméru. Prítomnosť zložiek reakčnej zmesi pre vznik modifikátora v sádzke monoméru si nevyžaduje podstatné úpravy procesu prípravy polyméru.

Navrhnutý postup prípravy modifikovaných polyamidov s obsahom polyéteramidu má oproti doteraz navrhnutým postupom viaceré výhody.

Predovšetkým umožňuje zabudovanie modifikátora do polyméru zmiešaním zmesi jeho predupravených východiskových zložiek s východiskovým monomérom pred uskutočnením polymerizácie resp. polykondenzácie bez nebezpečia nepohyblivého zabudovania účinných zložiek modifikátora do polyméru t. j. bez nebezpečia straty antistatickej účinnosti.

Postup umožňuje zmiešanie modifikačnej zmesi s monomérom, alebo jej prídavok k roztavenému monoméru pri pomerne nízkych teplotách. Odstraňuje požiadavku časovej i miestnej návaznosti prípravy modifikátora a modifikovaného polyamidu.

Umožňuje prípravu modifikovaných polyamidov bez výstavby technicky náročných prídavných zariadení k výrobným linkám pre prípravu polyamidov.

Kritické nebezpečie straty účinnosti modifikátora pri vnesení zmesi jeho východiskových zložiek do monoméru pred uskutočnením polymerizácie resp. polykondenzácie sa odstraňuje tým, že účinná zložka modifikátora sa vnáša do reakčnej zmesi v podobe jej málo reaktívneho predpolykondenzátu s príslušnou kyselinou. Tým sa zabráni, aby sa chemicky úplne zabudovala do molekúl vznikajúceho polyamidu.

Ostatné výhody navrhnutého postupu sú prakticky priaznivým dôsledkom toho, že zmiešavané zložky pre prípravu modifikovaného polyméru t. j. monoméru a zložky modifikátora sa dajú roztaviť a zmiešavať pri pomerne nízkych teplotách – nad teplotou tavenia monoméru.

Spracovanie polyamidu modifikovaného podľa tohto vynálezu na polyamidové tvarované výrobky sa podstatne nelíši od spracovania neupraveného polyamidu. Výrobky však majú vyššie úžitkové hodnoty.

Spôsob prípravy modifikovaných polyamidov a polyamidových výrobkov podľa tohoto vynálezu demonštrujú bez obmedzenia rozsahu nasledujúce príklady.

Príklad 1

K monoméru ϵ -kaprolaktámu sa pred polymerizáciou pridalo 4 % zmesi predpolykondenzátu 1,6 kg α -, ω -diamínopolyglykolu so 160 g kyseliny adipovej a 6 g trifenylfosfitu s prímесou 600 g kyseliny ϵ -amínokaprónovej. Vznikla tak výcho-

disková zmes pre prípravu modifikovaného polyamidu. Táto sa po pridaní ďalších prímесí, potrebných pre hydrolytickú polymerizáciu ako sú voda a kyselina benzoová, podrobila polymerizácii za bežných podmienok – teplota okolo 254 °C a doba ohrevu cca 6 hodín.

Pritom prebehla súbežne polymerizácia polyamidu a dopolykondenzácia modifikátora. Výsledkom bol modifikovaný polyamid s relatívnou viskozitou $\eta = 2,28$ dl/g. Pripravený modifikovaný polyamid sa zgranuloval. Granulát po extrakcii a vysušení sa použil k zvlákňovaniu. Roštové zvlákňovanie sa uskutočnilo za použitia 12 otvorovej hubice pri teplote 275 °C a rýchlosti odľahu 1400 m/min. Vlákna sa za studena dĺžili na pomer 1 : 2,68. Pripravený polyamidový modifikovaný hodváb mal pevnosť 4,6 cN/dtex, ťažnosť 38 %, mal zvýšenú navlhavosť a hodnota elektrostatického náboja bola na úrovni pod 30 % hodnoty elektrostatického náboja vlákien z nemodifikovaného polyamidu.

Príklad 2

Modifikovaný polyamid pripravený ako v príklade 1, sa v malom množstve zvláknil na experimentálnej závitovke 16 s 20 otvorovou hubicou pri teplote 275 °C a rýchlosti zvlákňovania 270 m/min. Vlákna sa dĺžili za studena na pomer 1 : 3,5. Vlákna mali pevnosť 4,3 cN/dtex a ťažnosť 24 %.

Príklad 3

Postupovalo sa podobne ako v príklade 1, s tým rozdielom, že vo východiskovej zmesi modifikátora sa namiesto kyseliny ϵ -amínokaprónovej použil kaprolaktám. Táto zmena zvyšuje tekutosť taveniny východiskovej zmesi a uľahčuje jej manipuláciu.

Výsledky, pokiaľ ide o priebeh prípravy modifikovaného polyamidu, jej vlastností, podmienky zvlákňovania a vlastností vlákien sa prakticky zhodujú s výsledkami z príkladu 1.

Príklad 4

Pri príprave modifikovaného polyamidu sa ako modifikačná prísada použil samotný polykondenzát α -, ω -diamínopolyglykolu, kyseliny adipovej a trifenylfosfitu s pomerom zložiek ako v príklade 1, ovšem bez ďalších prímесí. Ďalší postup prípravy modifikovaného polyamidu a modifikovaných vlákien a ich vlastností bol ako v príklade 1.

Príklad 5

Postup bol podobný ako v príklade 1. Modifikačná zmes bola však odlišná. Predpolykondenzát sa pripravil za použitia zmesi 1,6 kg α -, ω -diamínopolyetylenglykolu a 200 g dimetytereftalátu a k nemu sa pridalo 400 g kaprolaktámu. Spracovateľnosť modifikovaného polyamidu a výsledné vlastnosti modifikovaných vlákien sa približne zhodovali s príkladom 1.

PREDMET VYNÁLEZU

215443

Spôsob prípravy antistatického polyamidu-6, modifikovaného prímiesou 1–6 % hm. polyéteramidu, ktorý je reakčným produktom zmesi 40–85 % hm. diamínopolyetylén glykolu o priemernej mol. hmotnosti 600–4000, dikarboxylovej kyseliny so 4–12 atómami uhlíka, alebo jej esteru v množstve 1–1,2 ekvivalentu na použitý diamínopolyetylén glykol a ďalších zložiek, ako sú ϵ -kaprolaktám alebo kyselina ϵ -amínokaprónová, stabilizátory, činidlá spôsobujúce vetvenie molekúl a i., vyznačujúci sa tým, že do monoméru ϵ -kaprolaktámu sa pred uskutočnením jeho hydrolytickej

polymerizácie pridá 1–6 % hm. zmesi predpolykondenzátu základných zložiek a neupravených ďalších zložiek modifikátora polyéteramidového typu, pričom predpolykondenzát je tvorený diamínopolyetylén glykolom, dikarboxylovou kyselinou alebo jej esterom a prípadnou prímiesou časti ostatných zložiek modifikátora v množstve do 8 % hm. na jeho celkové množstvo a hydrolytická polymerizácia ϵ -kaprolaktámu sa uskutoční za prítomnosti predpolykondenzátu z týchto zložiek.