



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **101920** (13) **C2**
(51) МПК

C08G 69/14 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

<p>(21) Номер заявки: а 2012 05640</p> <p>(22) Дата подання заявки: 08.05.2012</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 13.05.2013</p> <p>(41) Публікація відомостей про заяву: 10.01.2013, Бюл.№ 1</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 13.05.2013, Бюл.№ 9</p>	<p>(72) Винахідник(и): Авраменко Вячеслав Леонідович (UA), Карімі Язді Амір Есхан (UA)</p> <p>(73) Власник(и): НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", вул. Фрунзе, 21, м. Харків, 61002 (UA)</p> <p>(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: RU 2074866 C1, 10.03.1997 CN 101450993 10.06.2009 RU 2258072 C1, 10.08.2005 DE 4402917 A1, 03.08.1995 EP 0110573 B1, 13.06.1984 CN 102241895 A, 16.11.2011</p>
--	--

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ПОЛІАМІДУ-6 ЗІ ЗНИЖЕНОЮ ГОРЮЧИСТЮ

(57) Реферат:

Винахід належить до технології пластичних мас і може бути використаний для зниження горючості поліаміду-6 та виробів з нього. Спосіб одержання поліаміду-6 зі зниженою горючістю за механізмом аніонної полімеризації в присутності наповнювачів. Технічний результат винаходу: зниження горючості поліаміду-6, спрощення способу його отримання за рахунок зменшення кількості компонентів і зменшення стадій технологічного процесу, а також відсутності токсичних речовин.

UA 101920 C2

Винахід належить до технології пластичних мас і може бути використаний для зниження горючості поліаміду-6 та виробів з нього.

У зв'язку зі значним розширенням галузей застосування полімерних матеріалів (будівництво, транспорт, оборонна промисловість та ін.) актуальною залишається проблема зниження їх горючості. Зазначена проблема вирішується різними шляхами: синтезом важкогорючих полімерів, хімічною модифікацією, застосуванням антипіренів, наповнювачів, нанесенням вогнестійких покриттів та ін.

Відомі способи отримання поліаміду-6 зі зниженою горючістю полімеризацією ϵ -капролактаму;

10 шляхом реакції смоли поліаміду-6, скловолокон, антипірену (суміш поліфосфату амонію і триполіціанаміду), подовжувача ланцюга (органічний фосфат, ізоціанат, біс-оксазолін окремо або суміші двох з них) [1];

15 шляхом додавання в реактор дикарбонної солі меламінової кислоти, органічну сіль діаміноціанурової кислоти або меламіну, ціанурову кислоту аціламідної кислоти, агента карбонізації, прискорювача карбонізації, капролактаму і води, змішення компонентів, нагріву суміші при 230-265 °С протягом 5-8 годин під тиском від 0.2 до 9,8 МПа, наступної декомпресії, вакуумування і видалення низькомолекулярної фракції. [2]

Відомі способи дозволяють отримати поліамід-6 зі зниженою горючістю, але їм притаманні такі недоліки:

20 складність процесу синтезу, яка обумовлена багатоконпонентністю і багатостадійністю. Крім цього, незначне зниження горючості поліаміду-6 .

Відомий також спосіб одержання поліаміду-6 шляхом аніонної полімеризації ϵ -капролактаму, який є найбільш близьким до заявлюваного за суттю: [3]

Спосіб - найближчий аналог включає:

25 попереднє отримання твердого розчину толуїлендіізоціанату блокованого ϵ -капролактамом шляхом проведення реакції в розтопі ϵ -капролактаму до повного зникнення вільних ізоціанатних груп;

30 аніонну полімеризацію ϵ -капролактаму в присутності лужного каталізатора - натрієвої солі ϵ -капролактаму і діізоціанатного активатора, який являє собою твердий розчин 2,4 толуїлендіізоціанату блокованого капролактамом, або суміші 2,4 і 2,6 ізомерів толуїлендіізоціанатів у співвідношенні 65:35, блокованих капролактамом в капролактамі, який вміщує 30-50 мас. % вільного капролактаму і має температуру топлення 117-131 °С;

зміщення суміші;

35 нагрівання суміші до 130 °С протягом 15-30 хв. і заливку її в форму з температурою 180 °С [3];

Відомий спосіб дозволяє отримати поліамід-6, але йому притаманні такі недоліки:

висока горючість з-за значного вмісту в ньому толуїлендіізоціанату або суміші його ізомерів;

40 складність процесу синтезу, яка обумовлена необхідністю проведення попередньої реакції блокування ізоціанатів ϵ -капролактамом, а також підготовкою окремих розчинів каталізатора і активатора.

Задачею даного винаходу є зниження горючості поліаміду-6 і спрощення технологічного процесу його отримання.

45 Поставлена задача вирішується тим, що в способі аніонної полімеризації ϵ -капролактаму, в присутності каталізатора - натрієвої солі ϵ -капролактаму і активатора - гексаметилендіізоціанату - який включає підготовку суміші компонентів, їх змішування і нагрів, аніонну полімеризацію ведуть при 160-180 °С протягом 1-4 хв. в присутності синтетичного алюмосилікату (цеоліту) загальної формули $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 1,8\text{H}_2\text{O}$, або в присутності цього ж алюмосилікату, на поверхню якого іммобілізований амонійполіфосфат.

50 Принциповими відміними запропонованого способу від відомого є те, що аніонну полімеризацію ϵ -капролактаму ведуть в присутності синтетичного алюмосилікату (цеоліту) загальної формули $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 1,8\text{H}_2\text{O}$ або в присутності того ж цеоліту, на поверхню якого іммобілізований амонійполіфосфат.

Проведення полімеризації в присутності цих компонентів забезпечує:

1. З точки зору зниження горючості.

55 При згорянні отриманого поліаміду синтетичний алюмосилікат, який є неорганічним наповнювачем діє як антипірен. На відміну від інших неорганічних наповнювачів - антипіренів, в синтетичному алюмосилікаті є конституційна вода (див. хімічну формулу), яка не видаляється при сушінні, а видаляється при 600-800 °С, тобто при згорянні, що значно сприяє зниженню горючості отриманого поліаміду. З іншого боку, іммобілізація на поверхню синтетичного 60 алюмосилікату - амінополіфосфату амонію - антипірену, який може вступати в реакцію іонного

обміну з синтетичним алюмосилікатом (іон натрію обмінюється на іон амонію) і міцно утримуючись на поверхні синтетичного алюмосилікату підсилює антипірентну дію синтетичного алюмосилікату, що також сприяє зниженню горючості отриманого полімеру.

2. З точки зору спрощення технологічного процесу.

5 При використанні в процесі полімеризації ϵ -капролактаму синтетичного алюмосилікату, або такого ж алюмосилікату, на поверхню якого іммобілізований амонійполіфосфат відпадає необхідність в блокуванні гексаметилендіізоціанату, що потребує здійснення відповідних стадій технологічного процесу з метою отримання твердого розчину рідких сумішей ізомерів толуїлендіізоціанату з відповідним вмістом вільного капролактаму і відповідної температури топлення, а також зменшення кількості стадій, що значно спрощує технологічний процес аніонної полімеризації ϵ -капролактаму.

З іншого боку, наявність у синтетичного алюмосилікату, рухомого іону натрію не виключає його взаємодії з ϵ -капролактамом і проявленню каталітичної дії в процесі аніонної полімеризації і як наслідок, значного скорочення часу процесу.

15 В поєднанні вищезазначених факторів вирішується поставлена задача - зниження горючості поліаміду-6 і спрощення технологічного процесу його отримання.

Для проведення аніонної полімеризації ϵ -капролактаму використовували наступні вихідні речовини:

20 ϵ -капролактаму (ф. BASF, Німеччина),
 На сіль капролактаму (ф. Karangin, Іран),
 гексаметилендіізоціанат (ф. Rhodia, Франція),
 амонійполіфосфат $\text{NH}_4\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_4$ (ф. Bovelniem, Австрія),
 синтетичний алюмосилікат (цеоліт),
 загальної формули $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 1.8\text{H}_2\text{O}$ ТУ 38.1011366,
 25 спирт полівініловий Марки 16/1 ГОСТ 10779,
 вода дистильована ГОСТ 6709.

Спосіб-винахід здійснюють в такій послідовності:

В двох різних реакторах готують наступні суміші компонентів:

30 В реактор-змішувач вводять потрібну кількість ϵ -капролактаму, каталізатор - На сіль ϵ -капролактаму 4 мас. % від кількості введеного ϵ -капролактаму, суміш нагрівають до розтоплення капролактаму і при працюючій мішалці вводять 5-20 мас. % синтетичного алюмосилікату або 5-20 мас. % синтетичного алюмосилікату, на поверхню якого іммобілізований амонійполіфосфат.

Суміш ретельно перемішують, після чого вводять активатор - гексаметилендіізоціанат 35 4 мас. % від кількості введеного ϵ -капролактаму, суміш перемішують протягом 5 хвилин, після чого піднімають температуру реактора до 160-180 °С. Процес полімеризації ведуть при вказаній температурі протягом 1-4 хвилин, після чого розтоп полімеру зливають на охолоджувальну стрічку (якщо отримують гранули) або в форму (якщо отримують блок).

40 В першому випадку з охолодженої стрічки полімер подрібнюють і передають на грануляцію, в другому випадку охолоджений блок полімеру видаляють з форми і використовують для подальшого призначення (виготовлення виробів механічною обробкою або іншим шляхом).

Іммобілізацію амонійполіфосфату на поверхню синтетичного алюмосилікату здійснюють за такою технологією: в скляній, металевій або емальованій ємкості готують 2 мас. % розчин полівінілового спирту, для того в неї завантажують 98 мас. % дистильованої води і 2 % мас. 45 полівінілового спирту. Суміш перемішують при 90-95 °С до повного розчинення полівінілового спирту (0.5-1 година).

В охолоджений розчин полівінілового спирту завантажують 10 мас. % наповнювача і 5-10 мас. % амонійполіфосфату.

50 Суміш перемішують при кімнатній температурі 1-2 години, наповнювач відділяють від розчину фільтрацією і висушують при 50 °С 3-4 години. Отриманий таким чином наповнювач використовують в технологічному процесі.

З отриманого за даною технологією поліаміду-6 виготовляли зразки і випробували на горючість за методом ASTM D 2863. Показником горючості при цьому є кисневий індекс.

55 Одночасно оцінювали горючість поліаміду-6, отриманого за способом-найближчим аналогом.

В таблиці 1 наведені 5 прикладів з реалізації способу за запропонованою технологією (верхній, нижній та середній) а також два поза межних.

60 В таблиці 2 наведені дані випробовувань горючості зразків поліаміду-6, отриманих за вказаними прикладами, а також на горючість зразків поліаміду-6, отриманих за способом-найближчим аналогом.

Таблиця 1

Дані технологічного режиму	Приклади				
	1	2	3	4	5
Температура, °C	160	170	180	150	190
Час полімеризації, хвилин	1	2,5	4	0,5	6
Вміст ε-капролактаму, мас. %	87	82	72	88	67
Вміст каталізатора (Na сіль капролактаму, мас. %)	4	4	4	4	4
Вміст активатора (гексаметилендіамін), мас. %	4	4	4	4	4
Вміст синтетичного алюмосилікату, мас. %	5	10	20	4	25
Вміст синтетичного алюмосилікату, мас. % на поверхню якого іммобілізований амонійполіфосфат, мас. %	5	10	20	4	25

Примітка: приклади 1, 2, 3 - за формулою винаходу; приклади 4, 5 - поза межні.

Кисневий індекс поліаміду-6, отриманого полімеризацією ε-капролактаму за режимами, зазначеними в таблиці 1, а також поліаміду, отриманого за способом-прототипом.

5

Таблиця 2

Показник горючості	Спосіб найближчий аналог	Спосіб за прикладами				
		1	2	3	4	5
Кисневий індекс, %	17	23/23	25/23	33/32	16/17	17/17

Примітка: в чисельнику поліамід-6 (з синтетичним алюмосилікатом) в знаменнику - поліамід-6 з синтетичним алюмосилікатом, на поверхню якого іммобілізовано амонійполіфосфат.

З даних порівняльних випробувань (табл. 2) видно, що кисневий індекс поліаміду-6, отриманого за запропонованим способом перевищує цей показник у поліаміді-6 на 6-16 %.

10 При цьому, значно спрощується технологія аніонної полімеризації у порівнянні зі способом-прототипом, за рахунок скорочення стадій технологічного процесу і часу їх проведення.

Техніко-економічними перевагами запропонованого способу отримання поліаміду-6 в порівнянні з відомими способами є:

1. Зниження горючості поліаміду-6.
2. Спрощення способу отримання поліаміду-6.
- 15 3. Відсутність в технологічному процесі сильноотоксичних компонентів, таких як толуїлендіізоціанат та суміші його ізомерів.

4. Можливість багатоваріантного завершення процесу аніонної полімеризації (отримання гранульованого матеріалу; можливість отримання вилівки великої маси; безпосереднє застосування отриманого розтопу поліаміду-6 для формування волокон та ін.).

20 Апробація запропонованого винаходу здійснена в лабораторії кафедри технології пластичних мас Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут" та в лабораторії Іранського полімерного і нафтохімічного інституту, м. Тегеран.

Джерела інформації:

1. Патент CN101659787 A, опуб. 2010, C08L 77/02.
- 25 2. Патент CN 101450993 A, опуб. 2009, C08G 69/14.
3. Патент RU 2074866, опуб. 1997, C08G 69/20.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

- 5 Спосіб одержання поліаміду-6 зі зниженою горючістю аніонною полімеризацією ϵ -капролактаму в присутності каталізатора - натрієвої солі ϵ -капролактаму і активатора - гексаметилендіізоніату, що включає підготовку суміші компонентів, їх змішування і нагрівання, який **відрізняється** тим, що аніонну полімеризацію ϵ -капролактаму ведуть при 160-180 °С протягом 1-4 хвилин в присутності синтетичного алюмосилікату (цеоліту) загальної формули $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 1,8\text{H}_2\text{O}$ або в присутності цього ж алюмосилікату, на поверхню якого іммобілізований амонійполіфосфат.
- 10

Комп'ютерна верстка Л. Ціхановська

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601