



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

207 874

(11)

(B1)

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Přihlášeno 09 11 79

(21) PV 7622-79

(51) Int. Cl. ³ D 01 F 1/10
C 08 K 5/09

(40) Zverejnené 31 10 80

(45) Vydané 01 12 83

(75)
Autor vynálezu GALLOVIČ JÁN Ing., KVARDA VLASTISLAV Ing., POPRAD, HORVÁTH EDUARD Ing.CSc.,
ONDREJKOVIČOVÁ IVETA Ing., BRATISLAVA

(54) Polyamidy, najmä vlákna so zvýšenou odolnosťou voči účinkom tepla a svetla

1

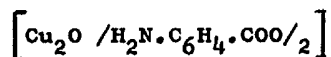
Vynález sa týka polyamidov, najmä vlákien z polykaprolaktámu, so zvýšenou odolnosťou voči degradačným účinkom tepla a svetla.

Zvýšenie odolnosti polyamidov, najmä vlákien z polykaprolaktámu voči nepriaznivým účinkom tepla, svetla a poveternostných vplyvov je prakticky už od započatia ich výroby jedným z prvoradých problémov pri predĺžovaní doby ich použiteľnosti. V priebehu vývoja nových technológií výroby polyamidových vlákien sa našlo veľké množstvo účinných ochranných látok, avšak iba niektoré z nich našli uplatnenie vo veľkoprevádzkovom merítke. Používané stabilizátory pôsobia ako prostriedky zvyšujúce odolnosť polyamidových vlákien voči účinkom tepla alebo svetla, prípadne majú univerzálny charakter. Medzi stabilizátory s univerzálnym charakterom môžeme zaradiť aj niektoré komplexné zlúčeniny kovov, hlavne medi. Ich aplikácia patrí medzi najefektívnejšie spôsoby stabilizácie polyamidov, nakoľko vzhľadom na ich vysokú účinnosť postačuje použitie niekoľkonásobne menšieho množstva ako pri aplikácii známych organických zlúčenín.

Pri výbere stabilizačných látok nie sme viazaní iba podmienkami výroby vlákien a účinnosťou stabilizátora, ale je potrebné prispôbiť sa aj podmienkam ďalšieho spracovávania vlákien a účelu ich použitia. Tak napríklad pri výrobe kordových vlákien je nutné posúdiť

207 874

vplyv stabilizátorov nielen z hľadiska zvýšenia odolnosti vlákien voči tepelnej degradácii, ale aj z hľadiska dynamických únavných hodnôt vlákna a adhézie ku gume. V našich podmienkach je použitie univerzálneho stabilizačného systému najvýhodnejšie, nakoľko by pri použití špecifických teplo- alebo svetlostabilizátorov pri prechode z jedného druhu stabilizovaného vlákna na druhý dochádzalo k značným surovinovým stratám a k stratám výrobných kapacít. Predmetom tohoto vynálezu sú polyamidy, najmä vlákna, so zvýšenou odolnosťou voči účinkom tepla a svetla pozostávajúce z polyamidu s prídavkom komplexnej zlúčeniny vzorca



v množstve zodpovedajúcom 20 až 250 ppm medi na hmotu polyamidu. Prídavok komplexnej zlúčeniny uvedeného vzorca je možné realizovať v ktoromkoľvek štádiu výroby polyamidov resp. polyamidových vlákien, s výhodou pred polymerizáciou.

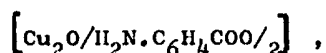
Zistili sme, že medzi takéto univerzálne stabilizátory patrí aj komplexná zlúčenina $\left[\text{Cu}_2\text{O} / \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COO} / 2 \right]$. Táto zlúčenina poskytuje polyamidom, zvlášť vláknam z polyamidu veľmi dobrú odolnosť voči teplo a svetlodegradácii. Ukázalo sa, že najvhodnejšie je pridávať komplexnú zlúčeninu vzorca $\left[\text{Cu}_2\text{O} / \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COO} / 2 \right]$ v množstve zodpovedajúcom 20-250 ppm medi na hmotnosť polyamidu.

Uvedený stabilizačný systém sa môže pridávať v ktoromkoľvek technologickom uzle výroby polyamidov, s výhodou pred polymerizáciou alebo do polyméru pred jeho zvláknením. Pridávanie komplexu $\left[\text{Cu}_2\text{O} / \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COO} / 2 \right]$ pred polymerizáciou je umožnené jeho dostatočnou tepelnou stálosťou v podmienkach polymerizácie, ako sa zistilo zo záznamov diferenčnej termickej analýzy.

Pri použití stabilizátorov je veľmi dôležité zistenie korozívnych účinkov stabilizátorov na konštrukčný materiál technologického zariadenia v podmienkach výroby polyamidov a vlákien z nich. Ako sme zistili v laboratórnych podmienkach, korozívne účinky spomínaného systému na konštrukčný materiál ČSN 17 246 po 1000 hodinách pôsobenia sú zanedbateľné. Zlúčenina má molekulovú štruktúru. Pripravuje sa tavením kyseliny o-aminobenzoovej vzorca $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$ s oxidom meďnatým v mólovom pomere $\text{CuO} / \text{ /kys.o-aminobenzoová} / = 1:2$, pri teplote 200 až 260 °C. Vzniknutá tavenina sa rozotrie na jemný prášok, ktorý je nerozpustný vo vode a v organických rozpúšťadlách. Látka odoláva tepelnému rozkladu do teploty 260 °C. Obsahuje 32 až 38% Cu, podľa dĺžky tavenia. Je výhodné v priebehu reakcie vysublimovanú kyselinu o-aminobenzoovú vracať späť do reaktora alebo látku pripravovať v autokláve.

Príklad 1

Na vysušený granulát polyamidu s rel. viskozitou 2,9 /20 °C, H_2SO_4 / sa nanieslo poprúšením množstvo komplexnej zlúčeniny vzorca



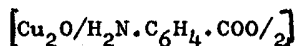
ktoré zodpovedá obsahu medi v polyamide 80 ppm. Takto upravený granulát sa zvlákni bežným extruderovým spôsobom. Po následnom dĺžení sa pripravili vlákna s relatívnou pevnosťou v ťahu 6,4 cN/dtex a ťažnosťou 28,6 %. Takto stabilizované polyamidové vlákno bolo vystavené tepelnej degradácii v teplovzdušnom sterilizátore s nútenou cirkuláciou vzduchu pri teplote 177 °C po dobu 16 hodín.

Odolnosť vlákna voči tepelnému namáhaniu - degradácii bola 82,5 %, ťažnosť 18,5 %. Po fotodegradácii, ožiarovaním v prístroji XENOTEST po dobu 1250 hodín bola zbytková pevnosť 72,1 % a ťažnosť 16,3 %.

Vlákna pripravené tým istým spôsobom bez pridávania stabilizátora vykazovali po tepelnom namáhaní zbytkovú pevnosť 9,6 % a ťažnosť 2,6 %. Po vystavení v Xenoteste bola zbytková pevnosť 12,1 % a ťažnosť klesla na 10,5 %.

Príklad 2

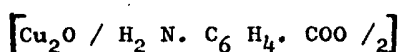
Do polymerizačnej násady 200 kg kaprolaktámu sa pridalo okrem iniciátora polymerizácie a stabilizátora mol. hmotnosti 0,06 % hmot. komplexnej zlúčeniny vzorca



na hmotu kaprolaktámu. Po dokončení polymerizácie zo získaného granulátu bežným spôsobom sa pripravilo vlákno, ktoré malo rel. pevnosť v ťahu 6,7 cN/dtex a ťažnosť 28,1 %. Toto vlákno bolo vystavené termo- a svetlodegradácii ako v príklade 1. Po tepelnom namáhaní vlákno vykazovalo zbytkovú pevnosť 84,9 % a ťažnosť 19,1 %. Po namáhaní v Xenoteste malo zbytkovú pevnosť 79,2 % a ťažnosť 17,8 %. Vlákna pripravené tým istým postupom ale bez prídavku predmetného stabilizátora vykazovali po tepelnom namáhaní zbytkovú pevnosť 9,1 % a ťažnosť 4,2 %. Po vystavení v Xenoteste bola zbytková pevnosť 11,8 % a ťažnosť klesla na 11,2 %.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Polyamidy, najmä vlákna so zvýšenou odolnosťou voči účinkom tepla a svetla, vyznačené tým, že pozostávajú z polyamidu a prídavku komplexnej zlúčeniny vzorca



v množstve zodpovedajúcom 20 až 250 ppm medi na hmotnosť polyamidu.