



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

211072

(11)

(B1)

(22) Prihlášené 14 11 79
(21) (PV 7755-79)

(51) Int. Cl.³
C 08 L 77/00
C 08 K 3/22

(40) Zverejnené 31 10 80

(45) Vydané 15 05 84

(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

Vynález pojednáva o polyamidoch, najmä
polykaprolaktáme, so zvýšenou odolnosťou
voči deštruktívnym účinkom tepla a svetla.
Zvýšená odolnosť polyamidu sa dosiahne
prídavkom komplexnej zlúčeniny $[Cu_2O/C_6H_5$
 $\cdot CH/O \cdot CO \cdot C_6H_5/2]$ v množstve zodpovedajú-
com 20 až 250 ppm medi na hmotnosť polyamidu.

Vynález pojednáva o polyamidoch, najmä vláknach z polykaprolaktámu, so zvýšenou odolnosťou voči degradačným účinkom tepla a svetla, pripravených aplikáciou komplexnej zlúčeniny medi.

Zvýšenie odolnosti polyamidových vlákien voči nepriaznivým účinkom tepla, svetla a povetnostných vplyvov je prakticky už od zahájenia ich výroby jedným z prvoradých problémov pri predlžovaní 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 merítku. 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 vysokou 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 spracovania vlákien a účelu ich použitia. Tak napríklad pri výrobe kordových vlákien je nutné posúdiť 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 výrobných podmienkach je použitie univerzálného stabilizačného systému najvýhodnejšie, nakoľko by pri použití špecifických teplo alebo svetlostabilizátorov pri prechode výroby z jedného druhu stabilizovaného vlákna na druhý dochádza k značným surovinným stratám a k stratám výrobných kapacít.

Predmetom tohto vynálezu sú polyamidy stabilizované voči degradačným účinkom tepla a svetla vyznačujúce sa tým, že pozostávajú z polyamidu s prídavkom komplexnej zlúčeniny $[\text{Cu}_2\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}/\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5/2)]$ v množstve zodpovedajúcom 20 až 250 ppm medi na hmotnosť polyamidu. Uvedený stabilizačný systém možno aplikovať v ktoromkoľvek štádiu výroby polyamidov, s výhodou pred polymerizáciou.

Zistili sme, že medzi takéto univerzálne stabilizátory patrí aj komplexná zlúčenina $[\text{Cu}_2\text{O}/\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}/\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5/2]$. Táto zlúčenina poskytuje polyamidom, zvlášť vláknam veľmi dobrú odolnosť voči teplo a svetlodegradácii. Ukázalo sa, že najvýhodnejšie je aplikovať uvedenú komplexnú zlúčeninu medi v množstve zodpovedajúcom 20 až 250 ppm medi v polyamide.

Uvedený stabilizačný systém sa môže pridávať v ktoromkoľvek technologickom uzle výroby polyamidov, s výhodou pred polymerizáciou alebo do polyméru pred zvláknovaním. Pridávanie komplexu $[\text{Cu}_2\text{O}/\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}/\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5/2]$ pred polymerizáciou je umožnené jeho dostatečnou termickou stálosťou v podmienkach polymerizácie, ako sme zistili zo záznamov diferenciálnej termickej analýzy.

Pri aplikácii stabilizátorov je veľmi dôležité zistenie korozívnych účinkov stabilizačného systému na konštrukčný materiál technologického zariadenia v podmienkach výroby polyamidových vlákien. Ako sme zistili v laboratórnych podmienkach, korozívne účinky spomínaného systému na konštrukčný materiál ČSN 17 246 po 1 000 hodinách pôsobenia sú zanedbateľné.

Zlúčenina sa pripravuje tavením zmesi oxidu meďnatého s benzoínom-1-hydroxy/benzyl-fenylketón $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}/\text{OH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ v mólovom pomere $(\text{CuO}):(\text{benzoín}) = 1:1$, pri teplote 150 až 230 °C. Vzniknutá tavenina sa rozotrie na jemný prášok, ktorý je nerozpustný vo vode a veľmi málo rozpustný v organických rozpúšťadlách. Obsahuje 23 až 30 % Cu podľa dĺžky doby tavenia. Je výhodné zmes taviť v miešanom reaktore s kontrolovanou teplotou.

P r í k l a d 1

Na vysušený polyamidový granulát s relatívnou viskozitou 2,9 (20 °C, H₂SO₄) sme naniesli poprášením komplexnú zlúčeninu $[\text{Cu}_2\text{O}/\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}/\text{O}/\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5/2]$ v takom množstve, aby celkový obsah medi v polyamide bol 80 ppm. Takto upravený granulát sa zvlákni bežným extrudérovým spôsobom. Po následnom dýžení sme získali vlákna s relatívnou pevnosťou v ťahu 6,5 cN/dtex a ťažnosťou 29,9 %.

Takto stabilizované polyamidové vlákno bolo podrobené tepelnej degradácii v teplo-vzdušnom sterilizátore s nútenou cirkuláciou vzduchu pri teplote 177 °C po dobu 16 hodín.

Odolnosť vlákien voči fotodegradácii bola sledovaná ožarovaním v prístroji Xenotest počas 1 250 hodín.

Zbytková pevnosť vlákien po termickom namáhaní bola 82,4 %, ťažnosť 25,7 %. Po fotodegradácii v Xenoteste zbytková pevnosť bola 75,6 % a ťažnosť 16,4 %.

Vlákna pripravené tým istým spôsobom bez prídavku stabilizátora vykazovali po tepelnom namáhaní zbytkovú pevnosť 8,8 % a ťažnosť 2,6 %. Po vystavení v Xenoteste bola zbytková pevnosť 12,1 % a ťažnosť klesla na 10,5 %.

P r í k l a d 2

Do polymerizačnej násady 200 kg kaprolaktému sme pridali okrem iniciátora polymerizácie a stabilizátora mol. hmotnosti aj komplexnú zlúčeninu $[\text{Cu}_2\text{O}/\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}/\text{O}/\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5/2]$ v množstve 0,05 % hmot. Po ukončení polymerizácie sme zo získaného granulátu bežným spôsobom pripravili vlákno, ktoré malo rel. pevnosť v ťahu 6,6 cN/dtex a ťažnosťou 28,4 %.

Toto vlákno bolo vystavené termo a svetlodegradácii ako v príklade 1.

Po tepelnom namáhaní vlákno vykazovalo zbytkovú pevnosť 84,3 % a ťažnosť 24,1 %. Po namáhaní v Xenoteste malo zbytkovú pevnosť 77,9 % a ťažnosť 18,7 %.

Vlákna pripravené tým istým spôsobom bez prídavku 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 degradačným účinkom tepla a svetla vyznačujúce sa tým, že pozostávajú z polyamidu a prídavku komplexnej zlúčeniny $[\text{Cu}_2\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}/\text{O}/\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5/2)]$ v množstve zodpovedajúcom 20 až 250 ppm medi na hmotnosť polyamidu.