

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 1996 - 3014

(22) Přihlášeno: 12.04.1995

(30) Právo přednosti:
15.04.1994 DE 1994/4413177

(40) Zveřejněno: 11.06.1997

(Věstník č. 6/1997)

(47) Uděleno: 31.07.2002

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 16.10.2002
(Věstník č. 10/2002)

(86) PCT číslo: PCT/EP95/01349

(87) PCT číslo zveřejnění: WO 95/28443

(13) Druh dokumentu: B6

(51) Int. Cl. ⁷:

C 08 K 5/3435

C 08 G 69/48

(73) Majitel patentu:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT, Ludwigshafen, DE;

(72) Původce vynálezu:

Weinerth Klaus, Neustadt, DE;
Mell Karlheinz, Ludwigshafen, DE;
Matthies Paul, Heidelberg, DE;
Beer Ludwig, Ludwigshafen, DE;

(74) Zástupce:

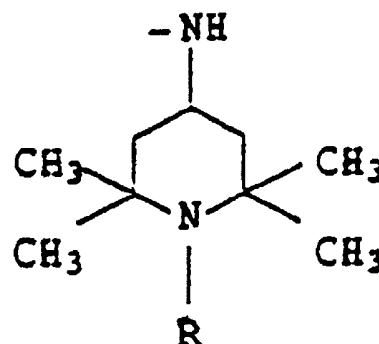
Koreček Ivan JUDr., Na baště sv. Jiří 9, Praha 6, 16000;

(54) Název vynálezu:

**Inherentně proti světlu a teple stabilizovaný
polyamid, způsob jeho výroby a jeho použití**

(57) Anotace:

Řešení se týká inherentně proti světlu a teple stabilizovaného polyamidu, obsahujícího na konec polymerního řetězce chemicky přes dusík navázanou tetramethylpiperidinovou skupinu obecného vzorce I ve kterém R značí vodíkový atom, uhlovodíkovou skupinu s 1 až 20 uhlíkovými atomy nebo benzylovou skupinu, přičemž obsahuje 0,03 až 0,8 % mol., tetramethylpiperidinu, vztaženo na 1 mol karboxamidových skupin polymerního řetězce polyamidu. Dále se týká způsobu výroby tohoto polyamidu polymerací za přítomnosti derivátu tetramethylpiperidinu a použití uvedeného polyamidu pro výrobu filamentů, vláken a fólií.



Inherentně proti světlu a teple stabilizovaný polyamid, způsob jeho výroby a jeho použitíOblast techniky

5

Vynález se týká zlepšených polyamidů. Zejména se vynález týká inherentně světelně a tepelně odolných polyamidů, způsobu jejich přípravy a jejich použití.

10 Dosavadní stav techniky

Tepelná odolnost polyamidů, včetně polyamidu 6 a 66, je pro některá zpracování nepostačující. Například problémy s barvením mohou vznikat jako výsledek chemických změn (oxidačně/tepelné poškození) polymeru během tepelné fixace kobercové příze nebo textilní tkaniny. Tyto problémy se týkají jak nekonečných vláken (označovaných nadále jako vlákna) tak stříže. Proto se do polyamidů přidávají stabilizátory. To je možné před polymerací, v průběhu polymerace nebo po polymeraci, avšak například i v průběhu zpracování. Obvyklé známé stabilizátory se k polymeru přimíchávají a na polymerní řetězec nejsou vázány. Během zpracování a použití pak mohou více nebo méně snadno migrovat, odpařovat se nebo se vymývat z polymeru, takže účinnost stabilizace klesá na nežádoucí míru a okolí (vzduch, barvicí lázeň) se může znečišťovat.

Německá zveřejněná přihláška vynálezu DE-OS-20 40 975 (Sankyo Co. Ltd.) popisuje stabilizaci syntetických polymerů, včetně polyamidů, 4-aminopiperidinovými stabilizátory. Mezi mnoha zde popsanými 4-aminopiperidinovými deriváty se uvádí 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin (číslo 32 na straně 8). Nicméně tyto piperidinové deriváty nejsou ani zvláště připomínány, ani není jejich použití doloženo v příkladech. Deriváty 4-aminopiperidinu jsou vždy míseny s hotovým připraveným polymerem bez vzniku vazby na polymerní řetězec.

Německý patentový spis DE-PS-39 32 912 (Sandoz) se týká polyamidů obsahujících radikály se stericky bráněnými aminoskupinami, zejména 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylovými radikály, začleněnými do molekuly. Střední počet radikálů je 5 až 200 na molekulu polyamidu. Takové polyamidy jsou použitelné například pro zlepšení barvitelnosti polyamidů a jako světelné stabilizátory plastů; začleňují se ve hmotnostním množství 1 až 10 % zejména do taveniny.

Článek v „Poly. Deg. and Stab“, č. 21, str. 251–262 (1988) uvádí, že se světelná stabilita polyamidu 66 zlepší přidavkem 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinolu (TMP). Předpokládá se (viz str. 259), že TMP reaguje s koncovými karboxylovými skupinami polyamidu během postkondenzace taveniny polyamidu 66 obsahujícího TMP při teplotě 275 °C v prostředí vodní páry. Avšak v pozdějších stádiích vznikají působením světla náznaky (nežádoucího) zesítnění.

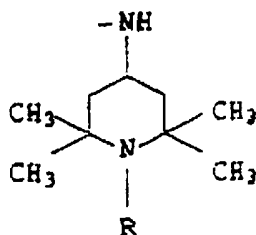
40

Je známo používat aminy nebo monokarboxylové a dikarboxylové kyseliny jako regulátory řetězce při polymeraci polyamidů, přičemž se v praxi k tomuto účelu používají převážně monokarboxylové kyseliny.

45 Úkolem vynálezu je vyvinout inherentně vůči světlu a teple stabilizované polyamidy.

Podstata vynálezu

50 Předmětem předloženého vynálezu je inherentně proti světlu a teple stabilizovaný polyamid, obsahující na konec polymerního řetězce chemicky přes dusík navázanou tetramethylpiperidinovou skupinu obecného vzorce



ve kterém

- 5 R značí vodíkový atom, uhlovodíkovou skupinu s 1 až 20 uhlíkovými atomy, výhodně alkylovou skupinu s 1 až 18 uhlíkovými atomy, nebo benzylovou skupinu,

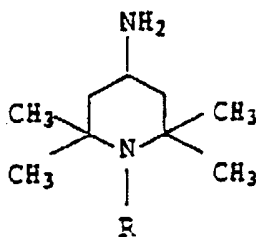
přičemž obsahuje 0,03 až 0,8 % mol., výhodně 0,06 až 0,4 % mol. tetramethylpiperidinu, vztaženo na 1 mol karboxamidových skupin polymerního řetězce polyamidu.

10

Výhodně obsahuje inherentně proti světlu a teplu stabilizovaný polyamid přídatně alespoň jeden pigment.

15

Předmětem předloženého vynálezu je dále způsob výroby uvedených polyamidů, při kterém se polymerace, popřípadě polykondenzace výchozích monomerů provádí za přítomnosti alespoň jednoho derivátu tetramethylpiperidinu obecného vzorce I



ve kterém má R výše uvedený význam.

- 20 Výhodně se polymerace, popřípadě polykondenzace, provádí přídatně za přítomnosti alespoň jednoho pigmentu.

- 25 S překvapením bylo zjištěno, že zavedení alespoň jednoho derivátu tetramethylpiperidinu obecného vzorce I, kde znamená R atom vodíku (4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin) nebo uhlovodíkovou skupinu s 1 až 20 atomy uhlíku, výhodně alkylovou skupinu s 1 až 18 atomy uhlíku (4-amino-1-alkyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin) nebo benzylovou skupinu, podstatně zvyšuje odolnost polyamidů proti působení světla a tepla.

- 30 Derivát tetramethylpiperidinu se přidává k výchozím monomerům nebo do polymerované reakční směsi a reakcí svých primárních aminoskupin s výchozími monomery popřípadě s karboxylovými skupinami vznikajícího polyamidu se váže na konec polymerního řetězce. Sekundární aminoskupina derivátu tetramethylpiperidinu přitom nereaguje, jelikož je stericky bráněna.

- 35 Chemickou vazbou derivátu tetramethylpiperidinu na polymerní řetězec polyamidu se získají inherentně stabilizované polyamidy. Výhodou způsobu podle vynálezu je, že již není nutný jinak nezbytný samostatný stupeň vmíchání stabilizátoru do polyamidu. Tím odpadají problémy popřípadě zhoršení kvality, ke kterým může docházet při vmíchávání stabilizátoru po povrchovém nanesení na polyamidový granulát v důsledku inkompability, snížení viskozity, migrace, odpařování nebo vymývání stabilizátoru nebo dvojího zatěžování, jako například při

dodatečné úpravě. Způsobem podle vynálezu se po začlenění derivátu tetramethylpiperidinu chrání polyamidy proti poškození teplem a oxidací za tepla při zpracování a při použití.

5 Polymerace popřípadě polykondenzace výchozích monomerů v přítomnosti derivátu tetramethylpiperidinu se s výhodou provádí o sobě známými způsoby. Například polymerace kaprolaktamu v přítomnosti derivátu tetramethylpiperidinu (R znamená atom vodíku) se může provádět kontinuálním způsobem podle patentového spisu číslo DE 14 95 198 a DE 25 58 480. Polymerace polyamidu 66 se může provádět v přítomnosti derivátu tetramethylpiperidinu
10 běžným vsádkovým způsobem (Polymerization Processes str. 424–467, zejména str. 444–446, Interscience, New York, 1977), nebo kontinuálně například způsobem popsáným v evropském patentovém spise číslo EP 129 196. V podstatě mohou být derivát tetramethylpiperidinu a výchozí monomer zavedeny do reaktoru samostatně nebo jako směs. Derivát tetramethylpiperidinu se přednostně přidává v předem stanoveném programu množství/doba.

15 Podle výhodného provedení vynálezu se polymerují nebo polykondenzují jakožto výchozí monomery kaprolaktam nebo alespoň jedna dikarboxylová kyselina A ze souboru zahrnujícího kyselinu adipovou, sabakovou a tereftalovou a alespoň jeden diamin vybraný ze souboru zahrnujícího hexamethylendiamin a tetramethylendiamin, nebo soli systému dikarboxylová kyselina–diamin. Obzvláště výhodným je kaprolaktam. Jakožto dikarboxylová kyselina A je
20 zvláště výhodná kyselina adipová nebo tereftalová. Při odpovídající volbě výchozích monomerů vede polymerace nebo polykondenzace k výhodným polyamidům, kterými jsou polyamid 6, polyamid 66, polyamid 46 nebo polyamid 610.

Podle výhodného provedení se přidá derivát tetramethylpiperidinu k monomerům v množství od
25 0,03 do 0,8 mol.%, zvláště 0,06 do 0,4 mol.%, vztaheno na 1 mol karboxamidových skupin polyamidu. Tento kvalitativní údaj se vztahuje například při výrobě polyamidu 6 na 1 mol kaprolaktamu nebo při výrobě polyamidu 66 na 0,5 mol soli 66. Zjistilo se, že množství pod 0,03 mol.% nezajišťuje postačující stabilizaci, zatímco při množství nad 0,8 % mol se nedosahuje požadovaného stupně polymerace vzhledem k regulačnímu účinku derivátu tetramethylpiperidinu.

30 Podle výhodného provedení vynálezu se derivát tetramethylpiperidinu kombinuje s alespoň jedním běžným regulátorem řetězce. Příklady vhodných řetězových regulátorů jsou mono-karboxylové kyseliny, jako je kyselina octová, propionová a benzoová. Kombinace regulátoru řetězce a použité množství se volí například podle žádaného obsahu koncových aminoskupin
35 v konečném produktu a podle požadované stability taveniny. Obsah koncových aminoskupin závisí na požadované barvitelnosti pro vlákna nebo stříže. Stabilita taveniny se řídí prakticky požadavky při zpracování produktů, zejména při zvlákňování.

40 Polyamid 6 (polykaprolaktam), připravený způsobem podle vynálezu, obsahuje s výhodou vedle derivátu tetramethylpiperidinu dikarboxylovou kyselinu B jako regulátor řetězce. Obzvláště v případě polyamidu 6 mají takové produkty vedle potřebné stability taveniny, požadované barvitelnosti vláken nebo stříže, dobré stálosti při působení světla a tepla ještě zlepšenou pevnost vláken zvláště při zvlákňování taveniny vysokými rychlostmi.

45 Dikarboxylové kyseliny B, použité jako regulátory řetězce spolu s derivátem tetramethylpiperidinu, mohou být stejné nebo rozdílné od dikarboxylových kyselin použitých jako dikarboxylová kyselina A. S výhodou se volí ze souboru zahrnujícího alkandikarboxylové kyseliny se 4 až 10 atomy uhlíku, zejména kyselinu adipovou, azelaovou, sebakovou a dodekandiovou; cykloalkandikarboxylové kyseliny s 5 až 8 atomy uhlíku, zejména kyselinu cyklohexan-
50 1,4–dikarboxylovou a také benzendikarboxylové a naftalendikarboxylové kyseliny, zejména kyselinu izoftalovou a tereftalovou a naftalen–2,6–dikarboxylové kyseliny. Dikarboxylové kyseliny B se s výhodou používají v molovém množství 0,06 až 0,6 %, přednostně 0,1 až 0,5 %, vztaheno na 1 mol karboxamidových skupin polyamidu.

- Podle dalšího výhodného provedení se provádí polymerace způsobem podle vynálezu za přítomnosti nejméně jednoho pigmentu. Výhodnými pigmenty jsou oxid titaničitý nebo anorganické nebo organické barvicí sloučeniny. Pigmenty se přednostně přidávají ve hmotnostním množství 0 až 5 dílů, zejména 0,02 až 2 díly, vztaženo na 100 dílů hmotnostních polyamidu. Pigmenty mohou být přidány do reaktoru s výchozím materiálem, nebo samostatně.
- 5 Použití derivátu tetramethylpiperidinu (také jako složky regulátoru řetězce) zřetelně zvyšuje světelnou stabilitu polymeru ve srovnání s polymerem obsahujícím pouze pigment a neobsahující derivát tetramethylpiperidinu.
- 10 Vynález se také týká použití inherentně světelně a tepelně stabilizovaného polyamidu podle vynálezu pro výrobu vláken, stříže nebo fólií. Vynález se dále týká způsobu výroby vláken na bázi polykaprolaktamu vysokorychlostním zvlákňováním při rychlostech odtahování od nejméně 4 000 m/min, a vláken takto získaných.
- 15 Vynález se rovněž týká použití vláken získaných podle vynálezu pro výrobu stříže a textilií a také stříže a textilií připravitelných tímto způsobem.

Vynález blíže objasňují, nijak však neomezují následující příklady praktického provedení. Díly a procenta jsou vždy míněny hmotnostně, pokud není uvedeno jinak.

20

Příklady provedení vynálezu

Obecné poznámky týkající se příkladů

25

Relativní viskozita polyamidů (pelety a vlákna) se stanoví v 1% roztoku (1g/100 ml) v koncentrované kyselině sírové (hmotnostně 96%) při teplotě 25 °C. Obsah koncových skupin se stanoví acidimetrickou titrací. Koncové aminoskupiny se titrují chloristou kyselinou v roztoku systému fenol/methanol 70:30 (hmotnostně). Koncové karboxylové skupiny se titrují v benzylalkoholovém roztoku draselným louhem.

30

Obsah derivátu tetramethylpiperidinu a případných dikarboxylových kyselin v polyamidu může být stanoven po hydrolýze vzorku ve zředěné minerální kyselině analýzou hydrolyzátu běžnými způsoby, například plynovou chromatografií.

35

Tepelná stabilita polyamidového vlákna se stanoví za podmínek, které v podstatě korespondují s podmínkami způsobu tepelné fixace v následných stupních zpracování, jako je například tepelné ustalování kontinuálních vláken nebo ustalování plošné textilie na napínacím rámu. Předem dluženého hedvábí vždy o hmotnosti 5 g se rychle vloží na držáku spolu se srovnávacím vzorkem do sušárny s nuceným oběhem, vyhřáté na teplotu 185 °C na 120 sekund od nového dosažení teploty vzduchu, měřené v přímém sousedství vzorku. Bezprostředně poté se vzorek vyjme, ochladí se na vzduchu o teplotě 20 °C (teplota místnosti). Porovnáváná vlákna se zpracovávají společně.

40

Mírou vzniklého poškození (ve srovnání s nezpracovaným vzorkem stejného vlákna) je pokles relativní viskozity a obsahu aminoskupin a vzrůst obsahu karboxylových skupin.

45

Absolutní pokles zásaditých skupin se pak převádí na procentový pokles, vztaženo na nezpracovaný vzorek příze.

50

Nejzazší protažení se stanovuje za použití zařízení Uster Tensorapid I o upínací délce 200 mm v případě předorientovaného vlákna (POY „partially oriented yarn“) a 500 mm v případě dluženého a tvarovaného vlákna. Doba k přetržení vlákna je 20 ± 2 sekundy. Síla předpětí je 0,025 cN/dtex v případě POY a 0,05 cN/dtex v případě dluženého vlákna.

55

Specifická pevnost R_H se vypočítává podle vzorce:

$$R_H = F_H / T_{tv}$$

- 5 kde znamená F_H mezní pevnost v tahu (cN) a T_{tv} je původní lineární hustota (dtex). Použitá hodnota mezní pevnosti v tahu byla nejvyšší hodnota získaná v mezních měřeních protažení.

Mezní protažení E_H se stanovuje jako poměr změny délky delta l v okamžiku dosažení mezní pevnosti v tahu k původní délce l_v vzorku podle vzorce:

10

$$E_H = \text{delta } l \cdot 100 \% / l_v$$

kde delta l je rozdíl v délce vzorku v době aplikace mezní tahové síly, l_H , a původní délky l_v .

15

Příklad 1

- Použitým polymeračním reaktorem je VK troubový vertikální sloupcový reaktor, popsany v evropském patentovém spise číslo EP 20 946, z nerezavějící oceli, materiál č. 1.4541.
20 VK trouba má operační kapacitu 340 l a je ohřívána olejem jakožto médiem přestupu tepla.

- Směs 100 dílů roztaveného kaprolaktamu, 0,5 dílů vody a 0,33 dílů kyseliny tereftalové se kontinuálně zavádí do první reakční zóny na vrchu VK trouby rychlostí 41 kg/h za míchání. Současně se kontinuálně zavádí do první reakční zóny VK trouby samostatný tok derivátu tetramethylpiperidinu rychlostí 55 ml/h. Koncentrace derivátu tetramethylpiperidinu je tedy
25 0,087 % mol., a kyseliny tereftalové 0,23 % mol., vztaženo na 1 mol kaprolaktamu. Teplota první reakční zóny je 266 °C, absolutní tlak v plynné fázi nad první reakční zónou byl 0,15 MPa. Polykaprolaktam se odebírá ze spodní části VK trouby, peletuje se, extrahuje se horkou vodou a suší se. Sušený polymer má relativní viskozitu 2,70, obsah koncových aminoskupin
30 39 mmol/kg a obsah koncových karboxylových skupin 65 mmol/kg.

- Produkt se rychlostně zvlákňuje jako galeta POY za použití trysek a průměru 0,2 mm a kapilární délce 0,56 mm na poloprovozní zvlákňovací jednotce Ems-Inventa při teplotě taveniny 275 °C rychlostí 23 g/min na trysku.
35

Rychlosti jsou 4 520 m/min pro první pár, 4 530 m/min pro druhý pár a 4 500 m/min pro soukací stroj Barmag Graft.

- Pod tryskou se vlákna chladí v ofukovací šachtě Barmag při příčném ofukování proudem
40 vzduchu o teplotě 230 °C a o relativní vlhkosti 65 % rychlostí 0,4 m/s. Preparace se provádí komerčně dostupným prostředkem pro spřádání polyamidů PA6, PA6.6 na bázi kombinace kondenzačních produktů mastných kyselin se speciálními antistatiky (Limanol E 100, od Schill & Seilacher, na vlákno se ukládá 0,65 %) za použití dávkovacího čerpadla a keramického olejovače v ofukovací šachtě. POY má následující charakteristiky: mezní protažení 72 %,
45 specifická pevnost 4,1 cN/dtex, Uster standardní test $U \% = 0,6$.

- Vlákno se pak dluží za studena při 820 m/min v dlužicím a skacím stroji Zinser 14 S na dlužicím poměr 1 : 1, 363. Takto získané vlákno má mezní protažení 37 %, specifickou pevnost 5,2 cN/dtex a Uster rovnoměrnost $U \%$ (standardní test) 0,7. Dvanáctifilamentní příze má lineární
50 hustotu 43,1 dtex.

Relativní viskozita je 2,70, koncentrace koncových aminoskupin 35 a koncentrace karboxylových koncových skupin 63 mmol/kg.

55

Srovnávací příklad 1

Obchodní polyamid 6 s relativní viskozitou 2,67 bez derivátu tetramethylpiperidinu se zvlákní za stejných podmínek jako podle příkladu 1. POY má následující charakteristiky: mezní
5 protažení 73 %, specifickou pevnost 4,0 cN/dtex, Uster standard test U % = 0,6.

Následně se dluží za studena na dlužení poměr 1 : 1, 336. Příze takto získaná má mezní
10 protažení 43 %, specifickou pevnost 4,8 cN/dtex a Uster rovnoměrnost U % (standard test) 0,5. Lineární hustota dvanáctifilamentní příze je 43,8 dtex, relativní viskozita 2,66, obsah koncových aminoskupin 32 mmol/kg, a obsah koncových karboxylových skupin 53 mmol/kg.

Vlákna se tepelně zpracovávají po dobu 120 sekund na vzduchu o teplotě 185 °C a mají tyto charakteristiky:

15

Tabulka I

		příklad 1	srovnávací příklad 1
Relativní viskozita	nezpracovaná	2,70	2,66
	zpracovaná	2,45	2,20
	pokles	-0,25	-0,46
Koncové aminoskup. (mmol/kg)	nezpracovaná	35	32
	zpracovaná	26	21
	pokles	-9	-11
	pokles (%)	-26 %	-34 %
Koncové karboxyl. Skupiny (mmol/kg)	nezpracovaná	63	53
	zpracovaná	67	71
	vzrůst	+4	+18

Tabulka I ukazuje, že polyamidy 6 podle vynálezu vykazují po tepelném zpracování menší
20 pokles relativní viskozity a obsahu koncových aminoskupin a menší vzrůst obsahu karboxylových skupin než polyamid podle srovnávacího příkladu 1, a tak mají lepší tepelnou stabilitu.

25 Příklad 2

Kaprolaktam se polymeruje ve stejné VK troubě jako podle příkladu 1 za přítomnosti
30 0,38 % mol. kyseliny tereftalové, 0,20 % mol. derivátu tetramethylpiperidinu, 0,5 % hmotn. vody a 0,3 % hmotn. oxidu titaničitýho (jako matovacího činidla). Polymerace se provádí v první reakční zóně při teplotě 255 °C za tlaku okolí s výkonem 25 kg/h. Jinak je postup stejný jako podle příkladu 1. Sušený produkt má relativní viskozitu 2,37, obsah koncových aminoskupin 45 mmol/kg a obsah koncových karboxyskupin 79 mmol/kg.

Produkt se taví v jednošnekovém vytlačovacím stroji Barmag a zavádí se při teplotě taveniny
35 270 °C do zvláknovacího systému Barmag SP 42. Tavenina se zvlákní rychlostí 22,6 g/min na trysku za použití zvláknovací trysky s 12 otvory s průměrem kapilárních otvorů 0,20 mm a s délkou 0,60 mm, za rychlosti navíjení 4 500 m/min, čímž se získá dvanáctifilamentní příze s lineární hustotou 52 dtex. Po průchodu ofukovací šachtou s příčným chlazením rychlostí 0,40 m/s a preparací nanesením 0,60 až 0,65 % obchodní preparace (Limanol E 100 společnosti
40 Schill & Seilacher ve formě 8% roztoku) se vlákna odtahují přes dva galetové páry rychlostí 4 510 popřípadě 4 535 m/min. jakožto soukací hlavy je použito axiálně hnaného soukacího stroje Barmag Craft. POY má mezní protažení 65 %, specifickou pevnost 4,6 cN/dtex a sráživost za varu 9 %.

POY se za studena dlouží a ská se rychlostí 748 m/min na dloužicí a skací jednotce Rieter J5/10a. Napětí příze v předdloužicí zóně je 0,8 % a celkový poměr dloužení je 1 : 1, 289.

- 5 Dloužená vlákna mají mezní protažení 36 %, specifickou pevnost 5,2 cN/dtex, lineární hustotu 44 dtex dvanáctifilamentní příze a Uster U % (standard test) 0,7.

Relativní viskozita je 2,41, obsah koncových aminoskupin 42 mmol/kg a obsah koncových karboxylových skupin 74 mmol/kg.

10

Srovnávací příklad 2

- 15 Obchodní polyamid 6 s relativní viskozitou 2,39 a bez obsahu derivátu tetramethylpiperidinu se vytlačuje způsobem popsaným v příkladu 2. Chlazení a preparace vláken se provádí shora popsaným způsobem. POY se souká při 4 500 m/min bez galet. POY má mezní protažení 62 %, specifickou pevnost 4,2 cN/dtex a sráživost za varu 9 %.

- 20 POY se dodatečně dlouží za studena jako podle příkladu 2 na celkový poměr dloužení 1 : 1, 279. Dloužená vlákna mají mezní protažení 34 %, specifickou pevnost 4,6 cN/dtex, lineární hustotu dvanáctifilamentní příze 43,6 dtex a Uster hodnotu U % (standard test) 0,9.

Relativní viskozita vláken je 2,41, obsah koncových aminoskupin 25 mmol/kg a obsah koncových karboxylových skupin 65 mmol/kg.

25

Vlákna se vystaví podmínkám odpovídajícím textilní fixaci na napínacím rámu (185 °C horký vzduch, 120 s). Zjištěny tyto vlastnosti:

30 Tabulka II

		příklad 2	srovnávací př. 2
Relativní viskozita	nezpracovaná	2,41	2,41
	zpracovaná	2,28	1,84
	pokles	-0,13	-0,57
Koncové aminoskup. (mmol/kg)	nezpracovaná	42	25
	zpracovaná	34	13
	pokles	-8	-12
	pokles (%)	-19 %	-48 %
Koncové karboxyl. skupiny (mmol/kg)	nezpracovaná	74	65
	zpracovaná	75	93
	vzrůst	+1	+28

- 35 Tabulka II jasně ukazuje, že kaprolaktam polymerovaný na polyamid 6 za přítomnosti derivátu tetramethylpiperidinu, má lepší tepelnou stabilitu než polyamid 6 podle srovnávacího příkladu 2, který neobsahuje derivát tetramethylpiperidinu.

Příklad 3

- 40 Polyamid připravený podle příkladu 2, avšak bez přísady oxidu titaničitého, se podrobuje vysokorychlostnímu zvlákňování jako podle příkladu 2. POY má mezní protažení 64 %, specifickou pevnost 4,7 cN/dtex a srážlivost za varu 10 %.

Dloužení se provádí za podmínek podle příkladu 2. Dloužené vlákno má mezní protažení 37 %, specifickou pevnost 5,4 cN/dtex, sráživost za varu 14 %, Uster rovnoměrnost U % (standard test) 0,8 a lineární hustotu dvanástifilamentní příze 44 dtex.

- 5 Relativní viskozita je 2,40, obsah koncových aminoskupin 42 mmol/kg, a obsah koncových karboxylových skupin 74 mmol/kg.

Srovnávací příklad 3A/3B

10

Dva typy obchodního polyamidu 6 s relativní viskozitou 2,40 (3A) a 2,44 (3B) se vysoko-rychlostně zvlákňují jako podle příkladu 2. Teplota zvlákňování je 275 °C a rychlost páru galet je 4 510 m/min nebo 4 520 m/min.

15 Tabulka III

POY má následující vlastnosti:

	příklad 3A	příklad 3B
mezní protažení	64 %	68 %
spec. pevnost	4,4 cN/dtex	4,2 cN/dtex
sráživost za varu	8 %	8 %
Uster (stand. test) U %	0,6 %	0,5 %
12-fil. lineární hustota	51 dtex	52 dtex

20 POY se pak dluží za studena na dlouhícím a skacím stroji v dlouhících poměrech:

	1 : 1, 257	1 : 1, 313
a získány hodnoty:		
mezní protažení	44 %	38 %
specif. pevnost	5,0 cN/dtex	4,8 cN/dtex
sráživost za varu	11 %	12 %
Uster (standard test) U %	0,6 %	0,8 %
12-fil. lineární hustota	45 dtex	43 dtex

Následující hodnoty získány po následném horkovzdušném zpracování:

		př. 3	srov. př. 3A	srov. př. 3B
relativní viskozita	nezpracovaná	2,40	2,37	2,45
	zpracovaná	2,19	1,93	2,23
	pokles	-0,21	-0,44	-0,22
koncové aminoskup. (mmol/kg)	nezpracovaná	42	24	43
	zpracovaná	34	16	27
	pokles	-8	-8	-16
	pokles (%)	-19 %	-33 %	-37 %
koncové karboxyl. skupiny (mmol/kg)	nezpracovaná	74	65	51
	zpracovaná	75	86	64
	vzrůst	+1	+21	+13

25

Jak vyplývá z tabulky III, polyamid 6 podle vynálezu má lepší tepelnou stálost než polyamid 6 podle srovnávacích příkladů.

Příklad 4

Kaprolaktam se polymeruje ve stejné VK troubě jako podle příkladu 1 za přítomnosti 0,55 % (0,375 % mol) kyseliny tereftalové, 0,33 % (0,239 % mol.) derivátu tetramethylpiperidinu, 0,5 % vody a 0,3 % oxidu titaničitého. Polymerace probíhá v první reakční zóně při teplotě 255 °C za tlaku okolí s výkonem 25 kg/h. Postup je jinak stejný jako podle příkladu 1. Sušený produkt má relativní viskozitu 2,42, obsah koncových aminoskupin 46 mmol/kg a obsah koncových karboxylových skupin 70 mmol/kg. Extrahovatelný podíl je 0,38 %.

Zvlákňuje se bezgaletově podle srovnávacího příkladu 2 za odtahové rychlosti 4 500 m/min a dluží se za studena v poměru 1 : 1, 229 a snovuje se při 600 m/min.

POY má lineární viskozitu dvanástifilamentní příze 52 dtex, mezní protažení 59 % a specifickou pevnost 4,1 cN/dtex.

Při zkoušce Elkometrem (šířka mezery 45 µm) naměřen střední počet chyb 0,5/100 km.

Dloužená příze má mezní protažení 36 % a specifickou pevnost 4,3 cN/dtex. Lineární hustota dvanástifilamentní příze je 46 dtex.

Srovnávací příklad 4

Kaprolaktam se polymeruje ve stejné VK troubě jako podle příkladu 4 za přítomnosti 0,53 % (0,361 % mol.) kyseliny tereftalové, 0,5 % vody a 0,3 % oxidu titaničitého. Polymerace probíhá v první reakční zóně při teplotě 252 °C. Jinak je postup stejný jako podle příkladu 4. Sušený produkt má relativní viskozitu 2,39, obsah koncových aminoskupin 27 mmol/kg a obsah koncových karboxylových skupin 92 mmol/kg. Extrahovatelný podíl je 0,32 %.

Na 50 kg hoblin shora popsaného polyamidu 6 se v bubnu nanáší 165 g derivátu tetramethylpiperidinu (TAD) (0,33 %) v kapalné formě po dobu dvou hodin v kotoučové míchačce.

Hobliny obsahují ve směsi stejné množství TAD a prakticky stejné množství kyseliny tereftalové (vpolymerované) jako produkt podle příkladu 4; oba produkty jsou stejné s výjimkou způsobu adice TAD.

Zpracováním v bubnu se TAD neabsorbuje do hoblin úplně. Zůstává TAD–vlhkost a silný aminový zápach. Tyto vlastnosti jsou extrémně nevýhodné při obsluze; dále jsou nezbytná značná bezpečnostní opatření, neboť TAD je korozivní.

Během prodlevy ve zvlákňovacím systému stoupá viskozita v případě příkladu 4 normálně, zatímco dramaticky klesá v případě srovnávacího příkladu 4. Dalšími výhodami příkladu 4 jsou relativně malé změny počtu aminoskupin a extrahovatelného podílu obsahu (stanoveného 16 hodinovou extrakcí methanolem pod zpětným chladičem) a dále skutečnost, že dochází k podstatě menšímu odpařování v oblasti zvlákňovací trysky při zvlákňování.

Tabulka IV

Chemická data volně padajících vláken

	příklad 4	srov. příklad 4
relativní viskozita	2,48 (+0,06) ¹	2,24 (-0,15) ¹
koncové skupiny:		
amino (mmol/kg)	43 (-3)	54 (+27)
karboxyl (mmol/kg)	67 (-3)	88 (-4)
extrakt (%)	1,4 (+1,0)	1,8 (+1,5)

1) Hodnoty v závorkách: změna porovnaná s použitými hoblinami v případě srovnávacího příkladu 4 v porovnání se základním polymerem bez TAD.

Zvlákňování a další zpracování se provádí za podmínek podle příkladu 4. POY dvanácti-filamentní příze má lineární hustotu 52 dtex, mezní 54 % a specifickou pevnost 3,8 cN/dtex. Střední počet chyb (hrubky, zlomená vlákna, smyčky) 7,5 chyb/100 km byl stanoven zkouškou na Elkomtru. po dloužení je mezní protažení 35 % a specifická pevnost 4,2 cN/dtex.

Tabulka V

	příklad 4	srov. př. 4
počet zlomených vláken/100 kg	1,2	4,0
počet chyb Elkomter test/100 km	0,5	7,5
počet chyb dloužení/100 kg	1,8	14,5
počet chyb snování/100 km	0,037	>0,65

Jak je z tabulky V zřejmé, polyamid 6 podle příkladu 4 má nižší počet chyb ve všech stupních zpracování než polyamid 6 srovnávacího příkladu 4 s přimíseným TAD do polyamidu.

Podle příkladu 4 je TAD více/pevněji vázán v polyamidu než podle srovnávacího příkladu 4. Tak přechází méně aminu do vodné fáze při extrakčních postupech (např. při barvení).

Po následné 1 hodinové extrakci vroucí vodou pod zpětným chladičem u POY navinuté bez preparace zjištěna následující chemická data.

Tabulka VI

		příklad 4	srov. př. 4
Relativní viskozita	před extrakcí	2,42	2,20
	po extrakci	2,49	2,26
	rozdíl	+0,07	+0,06
koncové aminoskup. (mmol/kg)	před extrakcí	42	55
	po extrakci	42	50
	rozdíl	±0	-5

Z tabulky VI je zřejmé, že počet koncových aminoskupin před extrakcí a po extrakci zůstává v polyamidu podle vynálezu stejný, zatímco podle srovnávacího příkladu má polyamid po extrakci méně koncových aminoskupin, Tak méně aminu přechází při extrakci polyamidu podle vynálezu do vodné fáze.

Srovnávací příklad 5

Obchodní polyamid 6 s relativní viskozitou 2,39, matovaný 0,3 % oxidu titaničitého a bez obsahu derivátu tetramethylpiperidinu se zvlákní způsobem podle srovnávacího příkladu 2.

5

POY má lineární hustotu dvanáctifilamentní příze 51 dtex, mezní protažení 57 % a specifickou pevnost 3,8 cN/dtex. Po dloužení za studena poměrem dloužení 1 : 1, 244 stanoveny pro nezpracovaný vzorek hodnoty uvedené v tabulce VII.

10

Expozice a měření mezního protažení a mezní pevnost v tahu se provádí podle příkladu 5. Výsledky jsou v tabulce VII.

Příklad 5

15

Kaprolaktam se polymeruje za podmínek (stejně výchozí látky a stejná výchozí množství) jako podle příkladu 4 za použití stejného typu oxidu titaničitého, jako podle srovnávacího příkladu 5. Sušený polyamid má relativní viskozitu 2,43, obsah koncových aminoskupin 44 mmol/kg a obsah koncových karboxyskupin 71 mmol/kg. Extrahovatelný obsah je 0,36 %.

20

Zvláknění se provádí bez galet při 4 500 m/min podle srovnávacího příkladu 2. POY má lineární hustotu dvanáctifilamentové příze 51 dtex, mezní protažení 61 % a specifickou pevnost 4,3 cN/dtex.

25

Po dloužení za studena na poměr 1 : 1, 244 stanoveny pro neupravený vzorek hodnoty uvedené dále v tabulce VII.

30

Vlákna se navinou na rámy a osvicují se 28 dní v Xenotestu 450 (Heraeus, Hanau) a zbytkové mezní protažení a zbytková mezní pevnost v tahu se stanoví způsobem podle normy podle DIN 53834 za použití upínací délky 100 mm na zkušebním zařízení Zwick UPM 1425. Výsledky jsou v tabulce VII.

Tabulka VII

35

	příklad 5	srov. př. 5
Nezpracované vlákno		
12-filament. lin. hustota (dtex)	44	44
mezní protažení (%)	35	39
mezní pevnost v tahu (cN)	199	196
specifická pevnost (cN/dtex)	4,52	4,45
Po 28 denní exp. v Xenotestu 450		
zbytkové mezní protažení (%)	23	16
(= % původní hodnoty) (%)	(66)	(41)
zbytková mezní pevnost (cN)	136	97
(= % původní hodnoty) (%)	(68)	(49)

Z tabulky VII je jasné, že polyamid, připravený v přítomnosti derivátu tetramethylpiperidinu a oxidu titaničitého (příklad 5), má znatelně zlepšenou světelnou stabilitu ve srovnání se srovnávacím polymerem (srovnávací příklad 5) zahrnujícím pouze oxid titaničitý a prostým derivátu tetramethylpiperidinu.

40

Průmyslová využitelnost

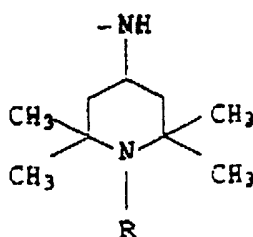
Inherentně světelně a tepelně odolný polyamid vhodný pro výrobu vláken, stříže a fólií.

5

PATENTOVÉ NÁROKY

10

1. Inherentně proti světlu a teple stabilizovaný polyamid, obsahující na konec polymerního řetězce chemicky přes dusík navázanou tetramethylpiperidinovou skupinu obecného vzorce



ve kterém

15

R značí vodíkový atom, uhlovodíkovou skupinu s 1 až 20 uhlíkovými atomy, výhodně alkylovou skupinu s 1 až 18 uhlíkovými atomy, nebo benzylovou skupinu,

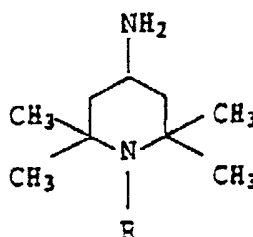
20

přičemž obsahuje 0,03 až 0,8 % mol., výhodně 0,06 až 0,4 % mol. tetramethylpiperidinu, vztaheno na 1 mol karboxamidových skupin polymerního řetězce polyamidu.

2. Inherentně proti světlu a teple stabilizovaný polyamid podle nároku 1, obsahující přidavně alespoň jeden pigment.

25

3. Způsob výroby polyamidů podle nároku 1 nebo 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se polymerace, popřípadě polykondenzace výchozích monomerů provádí za přítomnosti alespoň jednoho derivátu tetramethylpiperidinu obecného vzorce I



ve kterém má R v nároku 1 uvedený význam.

30

4. Způsob podle nároku 3, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se polymerace, popřípadě polykondenzace, provádí přidavně za přítomnosti alespoň jednoho pigmentu.

5. Použití polyamidu podle nároku 1 nebo 2 pro výrobu filamentů, vláken nebo fólií.

35

6. Způsob výroby vláken na bázi polykaprolaktamu podle některého z nároků 1 nebo 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se vyrábějí vysokorychlostním zvlákňováním při odtahovacích rychlostech alespoň 4 000 m/min.

7. Vlákná, vyrobená zvlákňováním z inherentně proti světlu a teplu stabilizovaného polyamidu podle nároku 1.

5 8. Použití vláken, vyrobených podle nároku 6, pro výrobu stříže a plošných textilií.

9. Stříž a plošné textilie, vyrobené z vláken podle nároku 7.

10

Konec dokumentu
