



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

204028
(11) (B2)

(22) Přihlášeno 13 04 78
(21) (PV 2412-78)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 13 04 77
(P-197412) Polská lidová republika

(40) Zveřejněno 30 06 80

(45) Vydáno 15 12 83

(51) Int. Cl.³
C 08 K 5/56
C 08 K 3/14
C 08 G 69/14
D 01 F 6/60

(72)
Autor vynálezu

PLEONKA ZBIGNIEW JERZY dr. ing., JASZCAK ALICJA dr. ing.,
FRYC BRONISŁAW ing., KIRKOR STEFAN a TOMCZYK JAN,
GORZÓW WLKP. (PLR)

(73)
Majitel patentu

ZAKŁADY WŁÓKIEN CHEMICZNYCH „CHEMITEX-STILON“,
GORZÓW WLKP. (PLR)

(54) Způsob výroby polykaproamidových vláken, majících zvýšenou odolnost vůči působení tepla a záření

1

Vynález se týká způsobu výroby syntetických polykaproamidových vláken, majících zvýšenou odolnost vůči vyšším teplotám a záření, zejména v přítomnosti atmosférického kyslíku. Takto získaných vláken se vzhledem k jejich snížené náchylnosti k oxidaci při teplotách v rozmezí od 180 do 200° Celsia a k jejich zvýšené odolnosti vůči ultrafialovému záření výhodně používá při výrobě tvarovaných technických produktů z vláken a pro vyztužení výrobků z pryže, vyznačujících se lepšími užitnými vlastnostmi a delší životností.

Je známo, že chemické sloučeniny obsahující atomy mědi mají inhibiční účinky na termooxidační reakci radikálově řetězového typu a na fotochemické odbourávání lineárních alifatických polyamidů. Proto se při výrobě syntetických vláken, zejména vláken a/nebo technické akordové příze, vyrobené z poly-ε-kaproamidu, používá řady organických a/nebo anorganických sloučenin mědi pro účinnou tepelnou a světelnou stabilizaci tvarovaných polyamidových výrobků.

Známé tuhé stabilizátory obsahující měď se při polymeraci ε-kaprolaktamu obvykle přidávají do prostředí pro zvláknění polykaproamidu nebo se smísí s polyamidovým granulátem bezprostředně před jeho roztavením nebo se přidávají do taveniny

2

polyamidu, načež se z taveniny známým způsobem při teplotě v rozmezí od 280 do 300 °C zvlákněním vytvoří polyamidové vlákno.

Známý způsob získávání polykaproamidového vlákna, odolného vůči vyšším teplotám a ultrafialovému záření v přítomnosti okolního kyslíku, jak je popsán v polském patentovém spisu č. 87 650, spočívá v příměsí prostředků proti stárnutí v podobě kapalných roztoků polyoxyalkylenglykolátů mědi v polyoxyalkylenglykolech ke směsi obsahující vysokomolekulární vláknotvorný poly-ε-kaproamid. Podle tohoto způsobu se granulovaný polykaproamid povléká kapalným prostředkem proti stárnutí nebo se prostředek proti stárnutí vstříkuje do výtlačné komory zvláknovací trysky nebo se vmíchává do taveniny polykaproamidu, dříve než se tato vytlačuje známým způsobem otvory trysky při teplotě v rozmezí od 290 do 305° Celsia. Takto získané polykaproamidové vlákno a/nebo příze mají výhodné použití v praxi, byly-li polyoxyalkylen glykoláty mědi v podobě roztoků přimísleny ve vhodném množství, které je s výhodou ekvivalentní množství 50 až 200 hmotnostních dílů mědi v miliónu hmotnostních dílů produktu.

Při praktickém provádění stabilizace polykaproamidového vlákna výše uvedenými

sloučeninami mědi dochází k některým technologickým závadám následkem rozkladu těchto sloučenin za vzniku gelu koloidní mědi a/nebo kysličníku měďnatého následkem redukčních vlastností polymerujícího ϵ -kaprolaktamu a následkem styku s taveninou vláknatvorného poly- ϵ -kaproamidu. Tyto závady vznikají zejména při vytlačování polyamidových vláken pro výrobu kordu při teplotách v rozmezí od 300 do 305 °C a za tlaku taveniny polymeru 100 MPa, kdy se tepelné stabilizátory termochemicky rozkládají a tuhé koloidní podíly rozkladu se vylučují ve zvláknovacích tryskách a jejich hubičkách, což znemožňuje dokonalé zvláknování. Toto je hlavní příčinou častého vyměňování trysek za účelem jejich vyčištění, čímž dochází ke značnému narušování technologického postupu pro výrobu tepelně stabilizovaného polykaproamidového kordu.

K vyřešení těchto závad nebo alespoň k jejich značnému omezení byla navržena řada chemických látek, které mají inhibovat tepelný rozklad stabilizátorů obsahujících měď, jakmile přijdou do styku s taveninou polyamidu při teplotě v rozmezí od 290 do 300 °C. Těmito inhibitory jsou sloučeniny náležející do skupiny organických zásad nebo jejich deriváty, většinou kvartérní amoniové soli obsahující atomy halogenů, a používají se spolu se stabilizátory polyamidů obsahujícími měď, někdy v podobě komplexní sloučeniny mědi.

Tyto sloučeniny jsou popsány v patentovém spisu USA č. 3 499 867, týkajícím se stabilizace polykaproamidových vláken síranem měďnatým, chloridem měďnatým, bromidem měďnatým, octanem měďnatým, steárátem a/nebo salicylátem měďnatým s přísadou aminu, jako je chinolin, morfolin, piperidin, N,N-dimethylanilin, diethyltriamin, hexamethyldiamin, monoethanolamin, 4,4'-diamindifenylmethan, palmitylamin a/nebo stearylamin, jakož i hydrobromid cetylpyridinu, cetyltrimethylamoniumbromid, hydrochlorid stearylmetylaminu apod.

V japonských patentech čí. 17 550/70, 994/73 a 93 652/73 se pro týž účel doporučuje používat i hydrojodidu difenylaminu a/nebo dicyklohexylaminu nebo butyltriethylamoniumjodidu a/nebo benzyltriethylamoniumjodidu.

Jiný japonský patent, č. 13 654/72, popisuje použití komplexních sloučenin mědi s tetrakyanochinodimethanem.

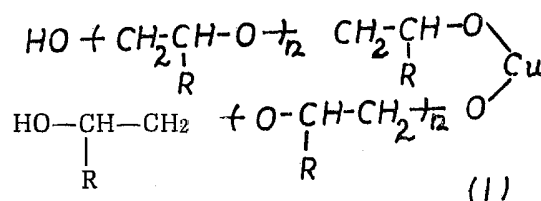
Použití výše popsaných příměsí je spojeno s některými technologickými obtížemi, poněvadž inhibitory na bázi organických aminů se snadno odpařují a jsou hořlavé za teplot v rozmezí od 290 do 300 °C, jichž je třeba ke zvláknění polyamidové taveniny. Proto rychle tékají z taveniny zvláknovaného polymeru, což má za následek nebezpečí požáru a otrav. Na druhé straně jsou kvartérní amoniové soli nesnadno dostupné a drahé, takže jejich použití zvyšuje vý-

robní náklady tepelně stabilizované polyamidové příze.

Vynález se týká způsobu, jak chránit polyoxyalkylenglykoláty obsahující měď, jež jsou stabilizátory vůči působení záření a vyšších teplot, proti termochemickému rozkladu při déle trvajícím styku s poly- ϵ -kaproamidovou taveninou při teplotách v rozmezí od 290 do 300 °C, to jest během vytlačování taveniny pro vytvoření polyamidových vláken. Tento způsob umožňuje dokonalé zvláknění taveniny, obsahující stabilizátory vůči účinkům záření a vyšších teplot, jež obsahují měď. Tím, že odpadne tvorba gelu, je možno výměnu a obnovu zvláknovacího zařízení provádět pouze sporadicky.

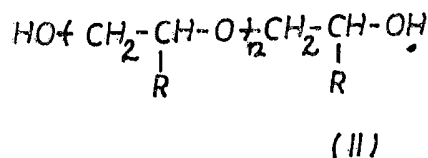
Z výsledků dřívějších výzkumů je již známo, že přísada elementárního jodu a/nebo jodidů alkalických kovů, s výhodou v přítomnosti chloridů kovů II. skupiny periodické soustavy prvků, účinně inhibuje termochemický rozklad prostředků proti stárnutí, jež obsahují měď, jsou-li po delší dobu ve styku s taveninou polyamidu při teplotě 300 °C.

Podle vynálezu se stabilizátory polykaproamidových vláken a/nebo příze, které tyto stabilizují vůči působení záření a vyšších teplot, používají v podobě kapalných roztoků polyoxyalkylenglykolátů mědi obecného vzorce I,



kde znamená

R atom vodíku nebo methylovou skupinu a n celé číslo od 1 do 15, v polyoxyalkylenglykolech obecného vzorce II,



kde R a n mají výše uvedený význam.

Tento roztok nadto vždy obsahuje elementární jod a/nebo jodid alkalického kovu, zejména jodid draselný, a popřípadě může výhodně též obsahovat chlorid kovu II. skupiny periodické soustavy prvků, například vápníku, stroncia, barya nebo výhodně hořčíku.

Způsobem podle vynálezu se u technických a kordových polykaproamidových vláken a/nebo přízí dosáhne dobré stabilizace za zvýšené teploty a proti působení záření

prostředkem proti stárnutí, obsaženým v poly-ε-kaproamidu v množství, které je ekvivalentní koncentraci 5 až 300, s výhodou 10 až 50 hmotnostních dílů čisté mědi, společně s 2 až 1000, s výhodou 100 až 500 hmotnostními díly čistého jodu na 1 milión hmotnostních dílů polyamidového vlákna.

Při výhodných obměnách prostředků proti stárnutí, obsahujících nadto chloridy kovů II. skupiny periodické soustavy prvků, se dosáhne obzvláště dobrých výsledků při stabilizaci polykaproamidového vlákna nebo příze vůči účinkům zvýšené teploty a záření, je-li koncentrace prostředku proti stárnutí v poly-ε-kaproamidu ekvivalentní 10 až 50 hmotnostním dílům čisté mědi, spolu s 50 až 200 hmotnostními díly čistého jodu a 3 až 15 hmotnostními díly čistého kovu II. skupiny periodické soustavy prvků, zejména hořčíku, na 1 milión hmotnostních dílů polyamidového vlákna.

Při způsobu podle vynálezu se výhodně používá specifických prostředků proti stárnutí v podobě kapalného roztoku, výhodně obsahujícího polyoxyalkylenglykoláty mědi obecného vzorce I v množství ekvivalentním 4 až 5 hmotnostním % mědi, a elementární jod, s výhodou v podobě jodidu draselného, v množství ekvivalentním 27 až 37 hmotnostním % jodu, oboje vztaženo na celkové množství prostředku proti stárnutí. Do rámce vynálezu spadají i obměny způsobu stabilizování polykaproamidového vlákna a/nebo příze, které spočívají v použití prostředků proti stárnutí majících podobu kapalných roztoků, s výhodou obsahujících polyoxyalkylenglykoláty mědi obecného vzorce I v množství, které je ekvivalentní 6 až 8 hmotnostním % mědi, a elementární jod nebo výhodně jodid draselný v množství, které je ekvivalentní 13 až 15 hmotnostním % jodu, a chlorid kovu II. skupiny periodické soustavy prvků, s výhodou chlorid hořečnatý, v množství, jež je ekvivalentní 0,4 až 0,6 hmotnostního % hořčíku, vše vztaženo na celkové množství prostředku proti stárnutí.

Při způsobu podle vynálezu je možno kapalným prostředkem proti stárnutí přimístit k horkému nebo studenému granulátu vláknotvorného poly-ε-kaproamidu v posledním sušícím stupni v rotačním sušiči pracujícím vsázkově nebo nepřetržitě, nebo se odměřené množství polyamidového granulátu, vysušeného na obsah vody nepřevyšující 0,1 proc., může zkrápět prostředkem proti stárnutí v mísiči jakéhokoliv typu, vyvolávajícího současně krouživý a postupný pohyb granulátu. Během dvou až tří hodin mísení jednotlivých druhů prostředku proti stárnutí s granulátem se granulát potáhne homogenní vrstvou roztoku tepelného stabilizátoru, přičemž roztok částečně vnikne do povrchové vrstvy granulátu. Pak se takto povlečený granulát poly-ε-kaproamidu roztaví v mířížkové zvláknovací trysce nebo v komoře vytlačovacího lisu při teplotě v rozmezí od 270 do 300 °C, načež se tavenina vytlačí jako

jednovláknová nebo vícevláknová příze, za studena a/nebo za horka se dlouží o 300 až 500 % a dále zpracuje známými postupy.

Kapalným roztokem prostředku proti stárnutí se rovněž může nepřetržitě odměřovat přímo do taveniny polyamidu a/nebo do komory vytlačovacího lisu a mísit šnekem vytlačného lisu, načež se vlákno nebo příze dále zpracuje známým postupem.

Použití kapalných roztoků obsahujících polyoxyalkylenglykoláty mědi s jodem nebo jodidy alkalických kovů, zejména s jodidem draselným, a s chloridy kovů II. skupiny periodické soustavy prvků, zejména s chloridem hořečnatým, ke stabilizování poly-ε-kaproamidu a z něho zvlákněním získaného polyamidového vlákna vůči účinkům teploty a záření je spojeno se značnými praktickými výhodami. Hlavní výhodou je vysoká termochemická trvanlivost úpravy proti stárnutí v přítomnosti redukci vyvolávající taveniny vláknotvorného poly-ε-kaproamidu, která má za následek, že se při získávání technické polyamidové příze zvláknováním za teploty v rozmezí od 290 do 305 °C a za tlaku taveniny přibližně 100 MPa neusazují žádné produkty rozkladu prostředku proti stárnutí ani v otvorech sprádacích trysek ani ve sprádacím zařízení, i když tryska byla v provozu 750 hodin. Tím je zvláknování a celkové zpracování tepelně stabilizovaného polykaproamidového vlákna a příze zlepšeno. Polykaproamidové vlákno a příze vyrobené způsobem podle vynálezu jsou prakticky průhledné a vyznačují se vysokou odolností proti dlouhodobému ozáření ultrafialovými paprsky, proti oxidačním prostředkům o teplotě 180 až 200 °C, a proti únavu způsobujícím složkám v okolním kyslíku. Polykaproamidového vlákna a příze stabilizovaných způsobem podle vynálezu je možno s dobrými výsledky použít pro výrobu korodového textilu v průmyslu vyrábějícím pneumatiky, pro výrobu pogumovaných textilních vložek, pásových dopravníků, lan, rybářských sítí apod., jež se vyznačují zlepšenými užitnými vlastnostmi a delší životností.

Způsob podle vynálezu je blíže objasněn dále uvedenými příklady, aniž je však na ně omezen. Pokud není jinak uvedeno, označuje výraz „díly“ hmotnostní díly.

Příklad 1

1000 mg komerčního granulátu poly-ε-kaproamidu, vysušeného na obsah vody 0,04 proc. a majícího relativní viskozitu přibližně 3,20, se mísí po 3 hodiny se 660 g 70% roztoku triethylenglykolátu mědi v triethylenglykolu jakožto rozpouštědla v tak zvaném „kyvném bubnu“. Takto zpracovaný polyamidový granulát, obsahující prostředek proti stárnutí v množství, jež je ekvivalentní 80 ppm mědi Cu^{2+} , se roztaví v přítomnosti dusíku neobsahujícího kyslík v komoře vytlačovacího lisu při teplotě v rozmezí od 295 do 305 °C. Tavenina polyamidu se

vytlačuje zvlákňovací tryskou o 272 otvorech za vzniku vlákna.

Takto získaná surová příze o tloušťce 3800/136 dtex se pak dluží (koeficient dloužení 4,04), čímž se získá příze o tloušťce 1880/272 dtex. Volně zavěšené části dlouženého vlákna, každá o délce 100 m, se podrobí termooxidačnímu stárnutí tím, že se zahřívají na vzduchu v elektrickém ohříváči při teplotě 160°, 180° a 200 °C po 2 hodiny. Části dlouženého polyamidového vlákna o délce 50 m se souběžně navinou na standardní rámy a podrobí stárnutí tím, že se vystaví záření v zařízení „Casella“ xenotestového typu při teplotě 20 °C a při poměrné vlhkosti vzduchu 55 % po dobu 300 a 500 hodin. V každém jednotlivém případě se zkouší pevnost vlákna v tahu před testem stárnutí a po něm, aby se stanovil úbytek pevnosti ve srovnání s původní pevností.

Relativní viskozita v tomto a v následujících případech se vztahuje na 0,5% roztok polyamidu v 95,6% kyselině sírové; měří se viskozimetrem „Ubbe-lohde“ při teplotě 25° ± 0,1 °C.

Příklad 2

1000 kg komerčního poly-ε-kaproamidu, vysušeného na obsah vody 0,04 %, o relativní viskozitě 3,20, se mísí 3 hodiny v tak zvaném „kyvném bubnu“ se 627 g prostředku proti stárnutí, obsahujícího 26,5 % tri-

ethylenglykolátu mědi a 38 % jodu v podobě jodidu draselného v triethylenglykolovém roztoku. Takto zpracovaný polyamidový granulát, obsahující 30 ppm mědi a 240 ppm jodu, se zpracuje na komerční polyamidovou přízi o tloušťce 1880/272 dtex, jako v příkladu 1. Termooxidační a radiační zkouška stárnutí vzorků příze se provádí stejným způsobem jako v příkladu 1.

Příklad 3

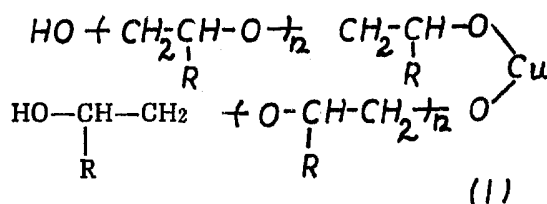
1000 g komerčního poly-ε-kaproamidu vysušeného na obsah vody 0,04 %, o relativní viskozitě přibližně 3,20, se 3 hodiny mísí v tak zvaném „kyvném bubnu“ s 410 g kapalného prostředku proti stárnutí, obsahujícího 42 % triethylenglykolátu mědi a 14,8 % jodu v podobě jodidu draselného a 0,95 % hořčíku v podobě chloridu hořečnatého, v roztoku v triethylenglykolu. Takto získaný polyamidový granulát, obsahující prostředek proti stárnutí v množství, jež je ekvivalentní 30 ppm mědi, 60 ppm jodu a 4 ppm hořčíku, se postupem popsaným v příkladu 1 zpracuje na komerční polyamidovou přízi o tloušťce 1880/272 dtex. Vzorky příze se podrobí termooxidačnímu a radiačnímu testu stárnutí jako v příkladu 1. Výsledky testů stárnutí a doba použitelnosti zvlákňovacího zařízení jsou uvedeny v níže zařazené tabulce.

TABULKA

č.	zkoušené polyamidové vlákno	pevnost v tahu příze v % původní pevnosti, po zahřívání vzorku příze po 2 hodiny na vzduchu při teplotě				pevnost v tahu příze v % původní pevnosti, po ozařování vzorku příze v zařízení xeno- testového typu po dobu		dobu použitelnosti zvláště vacích trysek v h
		160 °C	180 °C	200 °C	300 h	800 h		
1	tepelně stabilizující prostředek, přidaný jako v příkladu 1	100	100	90,0	95,0	89,0		72
2	tepelně stabilizující prostředek, přidaný jako v příkladu 2	100	100	93,0	96,0	90,0		750
3	tepelně stabilizující prostředek, přidaný jako v příkladu 3	100	100	96,0	97,0	91,0		750
4	bez přídavku tepelně stabilizujícího prostředku (srovnávací zkouška)	46,0	26,5	8,0	80,0	60,0		750

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

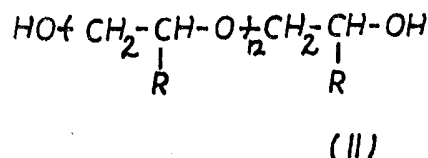
Způsob výroby polykaproamidových vláken majících zvýšenou odolnost vůči působení tepla a záření, zejména v přítomnosti atmosférického kyslíku, při němž se ke směsi zahrnující vysokomolekulární vláknotvorný poly-ε-kaproamid, obsahující nanejvýš 0,1 hmotnostního % vody, přidá prostředek proti stárnutí, zahrnující sloučeninu mědi s vícemocným alkoholem, zejména polyoxyalkylenglykolát mědi jakožto stabilizátor proti působení teploty a záření, a inhibitor termochemického rozkladu sloučeniny mědi v polyamidové tavenině, čímž se granulát poly-ε-kaproamidu povleče vrstvou prostředku proti stárnutí, nebo se prostředek proti stárnutí promísí s taveninou poly-ε-kaproamidu nebo se vstříkne do taveniny v komoře vytlačovacího lisu, načež se vytvořené vlákno dlouží a dále zpracuje, vyznačující se tím, že se jako prostředek proti stárnutí použije kapalný roztok polyoxyalkylenglykolátu mědi obecného vzorce I,



kde znamená

R atom vodíku nebo methylovou skupinu a

n celé číslo od 1 do 15, v rozpouštědle tvořeném příslušným polyoxyalkylenglykolem obecného vzorce II,



kde

R má výše uvedený význam, kterýžto roztok nadto ve všech případech vždy obsahuje elementární jód a/nebo jodid alkalického kovu, s výhodou jodid draselný, a popřípadě může výhodně též obsahovat chlorid kovu II. skupiny periodické soustavy prvků, s výhodou chlorid hořečnatý, přičemž se kapalný prostředek proti stárnutí přimísí k poly-ε-kaproamidu v takovém množství, které je ekvivalentní koncentraci 5 až 300 hmotnostních dílů, s výhodou 10 až 50 hmotnostních dílů, mědi a 20 a 1000 dílů, s výhodou 100 až 500 hmotnostních dílů jodu, nebo 10 až 50 hmotnostních dílů mědi a 50 až 200 hmotnostních dílů jodu a 3 až 15 hmotnostních dílů kovu II. skupiny periodické soustavy prvků, s výhodou hořčíku, vztaženo na milion hmotnostních dílů polykaproamidového vlákna.

1 list výkresů

