



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 16.06.73 (P. 163396)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.03.75

Opis patentowy opublikowano: 15.09.1977

MKP DO1f 7/04

Int. Cl.² DO1F 6/60

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Państwa Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Alicja Jaszczałak, Zbigniew Jerzy Płonka, Stefan Kirkor,
Jan Tomczyk, Bronisław Fryc, Irena Kulesza

Uprawniony z patentu: Zakłady Włókien Chemicznych „Chemitex-Stilon”,
Gorzów Wielkopolski (Polska)

**Sposób wytwarzania włókien polikaproamidowych
uodpornionych na działanie podwyższonych temperatur
i światła**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania syntetycznych włókien polikaproamidowych odznaczających się zwiększoną odpornością na długotrwałe działanie promieniowania ultrafioletowego i temperatur 180—200°C w obecności tlenu atmosferycznego, przeznaczonych zwłaszcza do produkcji kształtowych wyrobów włókienniczych i technicznych o ulepszonych cechach użytkowych.

Syntetyczne włókna poliamidowe, wytwarzane z poli-ε-kaproamidu, w trakcie użytkowania i różnorodnych operacji technologicznych częstokroć narażone bywają na jednoczesne działanie znakozmiennych obciążeń i naprężeń mechanicznych oraz temperatur wyższych od 100°C przy dostępie tlenu atmosferycznego.

W wyniku oddziaływania powyższych czynników, w tworzywie włóknotwórczego poli-ε-kaproamidu zachodzą procesy tzw. starzenia termoutleniającego, powodujące obniżenie wytrzymałości na zerwanie i pogorszenie innych fizyko-mechanicznych własności włókien, a w następstwie skrócenie czasu eksploatacji wyrobów poliamidowych. Termoutleniające starzenie się włókien polikaproamidowych jest spowodowane przez destrukcyjne procesy utleniania makromolekuł włóknotwórczego poli-ε-kaproamidu, przebiegające według mechanizmu reakcji łańcuchowo-rodnikowych, poprzez stadium tworzenia nadtlenków. Z drugiej strony, naświetlanie przedz i wyrobów poliamidowych światłem słonecznym lub sztucznym o zbliżonym widmie, w szcze-

2

gólności zaś działanie promieniowania ultrafioletowego, także powoduje ujemne zmiany ich mechanicznych właściwości a ponadto jest przyczyną silnego ich zażółcenia.

5 Z powyższych względów, dla ochrony zespołu właściwości włókien polikaproamidowych w realnych warunkach ich eksploatacji należy w praktyce stosować dodatki specjalnych substancji, tzw. termostabilizatorów i światłostabilizatorów, zwiększających odporność włókien na działanie czynników starzeniowych.

W dotychczasowych rozwiązaniach, celem zwiększenia odporności włókien polikaproamidowych na destruktywne działanie tlenu w podwyższonych temperaturach proponowano wprowadzać do włóknotwórczego poli-ε-kaproamidu dodatki różnorodnych pochodnych aryloamin, N,N'-dwaalkilowych i/lub N,N'-dwaarylowych pochodnych p-fenylenodwuaminy, estrów alkilowych i/lub arylowych kwasu fosforowego, estrów arylowych kwasu pirokatechinofosforowego, alkilofenoli, stabilnych wolnych rodników azotoksyłowych i/lub pochodnych N-aroilo-p-aminofenolu itp.

15 Dla wysokotemperaturowej termostabilizacji polikaproamidu stosowanie inhibitorów procesów rodnikowych, takich jak pochodne amin i fenoli, okazało się w praktyce mało skuteczne z powodu wysokiej prężności par tych inhibitorów w wysokich temperaturach, rzędu 180—200°C, w następstwie czego ulegają one odparowaniu z włókna. Ponadto,

że wzrostem temperatury wzrasta prawdopodobieństwo utleniania samych inhibitorów skutkiem czego ich ochronne działanie maleje. Natomiast dla polepszenia odporności włókien poliamidowych na działanie światła, szczególnie promieniowania ultrafioletowego, proponowano dotychczas dodawanie do masy poliamidowego tworzywa włóknotwórczego różnych światłostabilizatorów organicznych i/lub mineralnych. Do najczęściej zalecanych w tym celu substancji chemicznych należą: aromatyczne estry kwasu salicylowego, pochodne 2-hydroksyfenylobenzotriazolu, 2-hydroksyfenylobenzimidazolu, różnorodne mono-, dwu-, trój- i/lub czterohydroksylowe pochodne benzenofenonu. Niedogodnością stosowania wyszczególnionych preparatów jest to, iż zabarwiają one włókna poliamidowe na kolor żółty. Znać jest także stosowanie różnorodnych związków poliwartościowych metali ciężkich, głównie soli manganowych, stosowanych w postaci octanu, węglańu, salicylanu, antranilanu, adypinianu, sebacynianu oraz różnorodnych pochodnych polifosforanowych.

Wyszczególnione sole manganowe oraz substancje organiczne, aczkolwiek powodują uodpornienie przedz na destruktywne działanie światła, posiadają jednak zastosowanie jedynie do światłostabilizacji włókien polikaproamidowych matowanych za pomocą dwutlenku tytanu; natomiast ich stabilizujące działanie w stosunku do włókien niematoowanych, o przeznaczeniu technicznym, jest mało skuteczne. Ponadto substancje te nie powodują zwiększenia odporności poliamidów na działanie ciepła.

Znać są także sposoby jednoczesnej termoo i światłostabilizacji włókien polikaproamidowych za pomocą różnorodnych związków miedziowych, stosowanych w postaci halogenków, octanu, siarczianu, stearynianu, naftenianu, fosforanu, pirofosforanu, propionianu, oleinianu, glicerynianu, ftalocyanin miedziowych symetrycznych, niesymetrycznych i/lub porfirazynowych ewentualnie soli miedziowych kopolimerów karbołańcuchowych. Skuteczne uodpornienie przedz polikaproamidowych osiąga się także poprzez zastosowanie dodatków różnorodnych dwu- i/lub wieloskładnikowych kompozycji stabilizatorów miedziowych z jodem, jodkami potasowców, z organicznymi związkami jodu, z organicznymi związkami zawierającymi siarkę i/lub fosfor.

Wyszczególnione stabilizatory miedziowe zazwyczaj dodawane są do ϵ -kaprolaktamu przed polimeryzacją lub do kaprolaktamowej mieszaniny polimeryzacyjnej w trakcie hydrolytycznej polimeryzacji, do gotowego stopu włóknotwórczego polikaproamidu ewentualnie bywają наносzone wprost na włókna lub tkaniny poliamidowe metodą imersyjną. Dodawanie stabilizatorów do kaprolaktamowej mieszaniny polimeryzacyjnej aczkolwiek technicznie jest proste, jednakże w licznych przypadkach w praktyce technologicznej jest bardzo ograniczone tym, że w redukującym środowisku ϵ -kaprolaktamu większość związków miedzi ulega rozkładowi chemicznemu z utworzeniem zolu miedzi lub tlenku miedzi, zabarwiającego uzyskany polimer i wytwarzane z niego włókna. Fakt ten bar-

dzo utrudnia uzyskanie dostatecznie termoodpornych włókien poliamidowych bezbarwnych, przeznaczonych do produkcji białych wyrobów technicznych takich jak tkaniny kordowe, plandeki, liny, sieci rybackie itp. Z drugiej strony, liczne mineralne i organiczne pochodne miedzi i ich kompozycje z innymi stabilizatorami wywierają niekorzystny niekontrolowany wpływ na kinetykę procesu hydrolytycznej polimeryzacji ϵ -kaprolaktamu, co utrudnia uzyskanie włóknotwórczego poli- ϵ -kaproamidu o założonym ciężarze cząsteczkowym. Prócz tego, w stadium ekstrakcji związków niskocząsteczkowych z surowego granulatu poliamidowego, za pomocą gorącej wody, następuje częściowe wylugowanie stabilizatorów miedziowych czego następstwem jest strata stabilizatora i obniżenie efektu termostabilizacji włókien. Pudrowanie granulatu poliamidowego stałymi związkami miedziowymi lub mieszanie ich ze stopionym włóknotwórczym polimerem wymaga stosowania specjalnych urządzeń mieszających. Dodatkowym utrudnieniem jest w tym przypadku fakt, iż większość soli miedziowych jest trudno rozpuszczalna w stopie polikaproamidu tworząc aglomeraty co prowadzi do uzyskania stopu polimeru o pogorszonych własnościach reologicznych i pogorszonej przerobowości na włókno, co szczególnie wyraźnie uwidacznia się w procesie rozciągania przedz surowych. Nanoszenie znanych stabilizatorów miedziowych na powierzchnię włókien i/lub tkanin poliamidowych powoduje jedynie krótkotrwały efekt termoo i światłostabilizacji, skutkiem łatwej spieralności preparatów w trakcie mokrych obróbek wyrobów.

Celem niniejszego wynalazku jest opracowanie skutecznego sposobu wytwarzania bezbarwnych syntetycznych włókien i przedz polikaproamidowych, odznaczających się długotrwałą wysoką odpornością na działanie podwyższonych temperatur i promieniowania ultrafioletowego przy dostępie telenu atmosferycznego, przeznaczonych zwłaszcza do produkcji wyrobów włókienniczych i technicznych o znacznie ulepszonych cechach użytkowych. Cel wynalazku osiągnięto przez wprowadzenie do masy granulatu i/lub do stopu włóknotwórczego wielkocząsteczkowego polikaproamidu niewielkich dodatków ciekłych roztworów metaloorganicznych związków miedzi z następczym uformowaniem włókien poliamidowych znanymi metodami stopowymi.

W przeciwieństwie do sposobów znanych, w sposobie według niniejszego wynalazku jako termooświatłostabilizatory włókien polikaproamidowych stosuje się polioksyalkilenoglikolany miedziowe o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza atom wodoru lub rodnik metylowy, a symbol n oznacza liczbę całkowitą od 1 do 35, w formie ciekłych roztworów w glikolach polioksyalkilenowych o ogólnym wzorze 2, w którym R i n mają wyżej podane znaczenie.

Zgodnie z istotą wynalazku szczególnie korzystne wyniki jednoczesnej termoo i światłostabilizacji włókien polikaproamidowych uzyskuje się przez uprzednie wprowadzenie do wielkocząsteczkowego poli- ϵ -kaproamidu, alternatywnie: dwuetylenowego glikolanu miedziowego, trójetylenowego gli-

kolanu miedziowego, dwupropylenowego glikolanu miedziowego, polietylenowego glikolanu miedziowego o stopniu polimeryzacji n od 1 do 35 i/lub polipropylenowego glikolanu miedziowego o stopniu polimeryzacji n od 1 do 35.

Zalecane małowcząsteczkowe i wielkowcząsteczkowe oksyalkilenoglikolany miedziowe stosowane są w postaci ciekłych roztworów w odpowiadających sobie glikolach; przykładowo dwuetylenowy glikolan miedziowy stosuje się w roztworze glikolu dwuetylenowego, dwupropylenowy glikolan miedziowy stosuje się w roztworze glikolu dwupropylenowego itp.

Wyszczególnione glikolany i poliglikolany miedziowe stosuje się w postaci roztworów korzystnie o stężeniu od 5 do 30% w przeliczeniu na wolną miedź. Sposobem według wynalazku roztwory oksyalkilenowych glikolanów miedziowych mogą być wprowadzane do gorącego i/lub oziębionego granulatu poli- ϵ -kaproamidu w końcowym etapie suszenia go w suszarkach obrotowych periodycznego lub ciągłego działania, ewentualnie mogą być dozowane do wysuszonego granulatu poliamidowego w dowolnych urządzeniach mieszających, zapewniających posuwistoobrotowy ruch granulatu. Po upływie 2–3 godzin mieszania roztworów stabilizatorów z granulem, następuje całkowite wymieszanie składników i trwałe równomierne powleczenie powierzchni granulatu roztworem stabilizatora, z częściową jego migracją do wewnętrznych warstw granulatu. Uzyskany granulak włóknotwórczego poli- ϵ -kaproamidu, powleczony warstewką termo-światłostabilizatora, stapia się następnie w głowicy przedzarki, w temperaturach 270–300°C, po czym z uzyskanego stopu formuje się surowe przedzki jedno- lub wielowłókienkowe, rozciąga się je na zimno i/lub na gorąco do wielokrotności rozciągu 300–500% i poddaje się je dalszej obróbce włókienniczej sposobami znanymi. Według innej alternatywy, roztwory polioksyalkilenoglikolanów miedziowych mogą być dozowane w sposób ciągły wprost do masy stopionego poliamidu w głowicy wytłaczarki i mieszane ze stopem za pomocą ślimaka, po czym formuje się włókna i/lub przedzki poliamidowe znanymi sposobami.

W sposobie termostabilizacji włókien polikapramidowych według niniejszego wynalazku, korzystnie jest stosować dodatki poszczególnych oksyalkilenoglikolanów miedziowych w postaci ciekłych roztworów, w których stosunek ciężaru polioksyalkilenoglikolanu miedziowego do glikolu oksyalkilenowego jest zmieniany wewnątrz zakresu 1:6 do 1:0,1, najkorzystniej 1:1,2 do 1:0,4. Szczególnie korzystne wyniki termostabilizacji i światłostabilizacji włókien i/lub przedzki polikapramidowych technicznych osiąga się przy takiej zawartości poszczególnych stabilizatorów w poli- ϵ -kaproamidzie jaka jest równoważna stężeniu 5–300, korzystnie 50–200 części wagowych wolnej miedzi na milion części wagowych włókna poliamidowego. Zastosowanie roztworów oksyalkilenoglikolanów miedziowych do termostabilizacji poli- ϵ -kaproamidu i uformowanych zeń włókien poliamidowych wykazało szereg nieoczekiwanych korzyści praktycznych. Dzięki bardzo dobrej współmieszalności roztworów

oksyalkilenoglikolanów miedziowych ze stopem wielkowcząsteczkowego poli- ϵ -kaproamidu i wysokiej ich stabilności termicznej w temperaturze 300°C, wyeliminowano wszystkie trudności technologiczne występujące podczas stosowania innych znanych związków miedzi, co w znakomitym stopniu ułatwiało procesy formowania włókien i przedzki syntetycznych.

Uzyskane sposobem według wynalazku polikapramidowe włókna i przedzki techniczne są praktycznie całkowicie bezbarwne i odznaczają się bardzo wysoką odpornością na długotrwałe działanie promieniowania ultrafioletowego i/lub czynników termoutleniających w temperaturach rzędu 180–200°C. Polikapramidowe przedzki techniczne i kordowe, uodpornione dodatkami polioksyalkilenoglikolanów miedziowych zalecanych według wynalazku, przydatne są zwłaszcza do produkcji rozlicznych bezbarwnych kształtowanych wyrobów włókienniczych i technicznych, takich jak tkaniny namiotowe, kordy oponowe, transportery itp. o znacznie ulepszonych właściwościach eksploatacyjnych i przedłużonym czasem ich użytkowania.

Przykład I. 10 kg granulatu polikapramidu, wysuszonego do zawartości 0,03% wilgoci, o lepkości względnej 2,52, zmierzonej w 0,5% roztworze 95,6% H_2SO_4 w temp. 25°C w viskozymetrze Ubbelohda, przetworzono na przedzki techniczne 156/32 dtex. Odcinki przedzki o długości 100 mb w postaci luźnych motków poddano procesowi starzenia termoutleniającego w suszarce elektrycznej w temperaturach: 160, 180 i 200°C w czasie dwóch godzin. Odcinki przedzki o długości 50 mb nawinięte na ramkach poddano procesowi fotostarzenia w ksenoteście typu Casella w temp. 20°C przy wilgotności względnej 55% w czasie 300 i 500 godzin. W próbkach przedzki przed i po starzeniu zmierzono wytrzymałość a następnie oznaczono procent spadku wytrzymałości. Wyniki prób starzenia termoutleniającego i fotochemicznego zestawiono w tablicy wyników punkt 1.

Przykład II. 10 kg granulatu polikapramidu wysuszonego do zawartości 0,03% wilgoci, o lepkości względnej 2,52, zmierzonej w 0,5% roztworze 95,6% H_2SO_4 w temp. 25°C w viskozymetrze Ubbelohda, mieszano w czasie 3 godzin z 7 gramami 71,4% roztworu trójetylenowego glikolanu miedziowego w glikolu trójetylenowym, w urządzeniu typu „pijana beczka”.

Przygotowany jak wyżej granulak polikapramidu przetworzono na przedzki poliamidowe techniczne w asortymencie 156/32 dtex. Próbkę przedzki poddano procesowi starzenia termoutleniającego i fotochemicznego postępując według metodyki jak w przykładzie I. Wyniki prób starzenia termoutleniającego i fotochemicznego zestawiono w tablicy wyników punkt 2.

Przykład III. 10 kg granulatu polikapramidu wysuszonego do zawartości 0,03% wilgoci, o lepkości względnej 2,52, zmierzono w 0,5% roztworze 95,6% H_2SO_4 w temp. 25°C w viskozymetrze Ubbelohda, mieszano w czasie 3 godzin ze 100 gramami 67% roztworu polipropylenowego glikolanu miedziowego o stopniu polimeryzacji $n = 34$, w urządzeniu typu „pijana beczka”. Przygotowany

jak wyżej granulatu polikaproamidu przetworzono na przędzę poliamidową techniczną w asortymencie 156/32 dtex. Próbkę przędzy poddano procesowi starzenia termoutleniającego i fotochemicznego zestawiono w tablicy wyników punkt 3.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako polioksyalkilenoglikolany miedziowe stosuje się zwłaszcza dwuetylenowy glikolan miedziowy, trójetylenowy glikolan miedziowy, dwupropylenowy glikolan miedziowy, polietylenowy glikolan miedziowy

Tablica

Nr pozycji	Badane włókno	Procent zachowanej wytrzymałości pierwotnej po ogrzewaniu próbek przędzy w powietrzu w czasie 2 godzin w temperaturach			Procent zachowanej wytrzymałości pierwotnej po naświetleniu próbek przędzy w ksenoteście w czasie 300 godzin
		160°C	180°C	200°C	
1	Poliamid-6 bez dodatku termostabilizatora	46%	26,5%	8%	85,0%
2	Poliamid-6 z dodatkiem termostabilizatora wg przykładu II	100%	100%	95,8%	95,0%
3	Poliamid-6 z dodatkiem termostabilizatora wg przykładu III	100%	100%	95,0%	95,0%

Zastrzeżenia patentowe

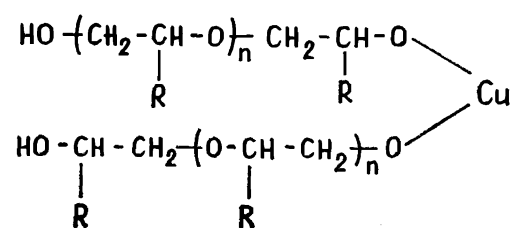
1. Sposób wytwarzania włókien polikaproamidowych uodpornionych na działanie podwyższonych temperatur i światła w obecności tlenu atmosferycznego, przez wprowadzenie do masy włóknotwórczego poli-ε-kaproamidu, przed uformowaniem włókien, stabilizatorów metaloorganicznych z grupy pochodnych miedziowych alkoholi wielowodorotlenowych, z następczym formowaniem włókien ze stopionego poliamidu metodami znanymi, **znamienny tym**, że jako termo-światłostabilizatory stosuje się polioksyalkilenoglikolany miedziowe o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza atom wodoru lub rodnik metylowy, a symbol n oznacza liczbę całkowitą od 1 do 35, w postaci ciekłych roztworów w glikolach polioksyalkilenowych o ogólnym wzorze 2, w którym R i n mają wyżej podane znaczenia, przy czym poszczególne roztwory polioksyalkilenoglikolanów miedziowych są dodawane do granulatu poli-ε-kaproamidu i mieszane z nim w obrotowym urządzeniu suszącym w ostatniej fazie suszenia granulatu lub są mieszane ze stopionym polikaproamidem bezpośrednio przed uformowaniem włókien i/lub przędz poliamidowych.

25 dziowy o stopniu polimeryzacji n od 3 do 35 i/lub polipropylenowy glikolan miedziowy o stopniu polimeryzacji n od 3 do 35.

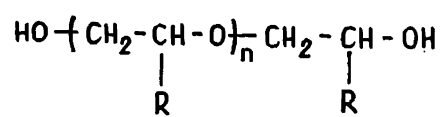
30 3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że poszczególne polioksyalkilenoglikolany miedziowe stosuje się w postaci ciekłych roztworów w odpowiadających sobie glikolach polioksyalkilenowych o wzorze 2, zwłaszcza w glikolach dwuetylenowym, trójetylenowym, dwupropylenowym, polietylenowym o stopniu polimeryzacji od 3 do 35 i/lub polipropylenowym o stopniu polimeryzacji od 3 do 35.

40 4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że polioksyalkilenoglikolany miedziowe stosuje się w postaci ciekłych roztworów w których stosunek ciężaru polioksyalkilenoglikolanu miedziowego do glikolu oksyalkilenowego jest **zmieniany** w zakresie 1:6 do 1:0,1, korzystnie 1:1,2 do 1:0,4.

45 5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że roztwory poszczególnych polioksyalkilenoglikolanów miedziowych stosuje się w ilości odpowiedniej do uzyskania włókna polikaproamidowego, zawierającego 5—300 części wagowych wolnej miedzi na milion części wagowych produktu, korzystnie 50—200.



wzór 1



wzór 2