



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

223424
(11) (B1)

(22) Prihlášené 14 10 81
(21) (PV 7513-81)

(40) Zverejnené 31 12 82

(45) Vydané 15 03 86

(51) Int. Cl.³
D 06 M 13/50
C 08 K 5/34
C 08 K 5/56

(75)
Autor vynálezu

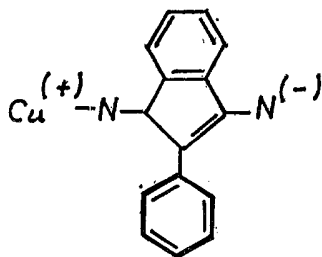
GALLOVIČ JÁN ing., KVARDA VLASTISLAV ing., POPRAD, HVASTIJOVÁ
MÁRIA RNDr., KOHOUT JIŘÍ RNDr. CSc., BRATISLAVA, MIŠENDA
PETER prom. chem., SPIŠSKÁ NOVÁ VES

(54) Tepelne a svetelne stabilizované polyamidy

1

2

Tepelne a svetelne stabilizované polyamidy, najmä vlákna, ktoré pozostávajú z polyamidu a prídavku komplexnej zlúčeniny medi s 2-fenylbenzimidazolom predpokladaného štruktúrneho vzorca



v množstve zodpovedajúcom 20 až 300 ppm, výhodne 50 až 200 ppm medi na hmotnosť polyamidu.

Vynález pojednáva o spôsobe stabilizácie polyamidov, najmä vlákien, použitím komplexnej zlúčeniny medi ako stabilizátora.

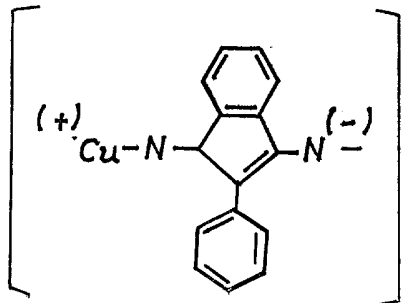
Zvýšenie odolnosti polyamidových vlákien voči nepriaznivým účinkom tepla, svetla a poveternostných vplyvov je prakticky už od zahájenia ich výroby jedným z prvoradých problémov pri predlžovaní doby ich použiteľnosti. V priebehu vývoja nových technológií výroby polyamidových vlákien sa našlo veľké množstvo 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 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 prispôsobiť 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 dochádzalo k značným surovinovým stratám a k stratám výrobných kapacít.

Predmetom tohoto vynálezu sú polyamidy, najmä vlákna, stabilizované voči degradačným účinkom tepla a svetla, vyznačujúce sa tým, že pozostávajú z polyamidu a prídavku komplexnej zlúčeniny medi s 2-fenylbenzimidazolom v množstve zodpovedajúcom 20 — 300 ppm, s výhodou 50 — 200 ppm medi na hmotnosť polyamidu.

Predpokladaný štruktúrny vzorec tejto zlúčeniny je:



Uvedený stabilizačný systém možno aplikovať v ktoromkoľvek štádiu výroby polyamidov, s výhodou pred polymerizáciou alebo poprášením granulátu.

Zistili sme, že komplexná zlúčenina medi s 2-fenylbenzimidazolom patrí medzi univerzálné stabilizačné systémy. Táto zlúčenina poskytuje polyamidom, zvlášť vláknám, veľmi dobrú odolnosť voči tepelnej a svetelnej degradácii. Z experimentálnych skúšok vyplynulo, že najvýhodnejšie je aplikovať uvedenú komplexnú zlúčeninu v množstve zodpovedajúcom 20 — 300 ppm, s výhodou 50 — 200 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 zvlákňovaním. Pridávanie komplexnej zlúčeniny medi s 2-fenylbenzimidazolom pred polymerizáciou je umožnené jeho dostatočnou termickou stálosťou v podmienkach polymerizácie, ako sme zistili zo záznamov diferencálnej termickej analýzy.

Pri aplikácii stabilizátorov je veľmi dôležité zistenie korozívnych účinkov stabilizačného systému na konštrukčný materiál technologických zariadení v podmienkach výroby polyamidových vlákien. Ako sme zistili v laboratórnych podmienkach, korozívne účinky spomínaného systému na konštrukčný materiál ČSN 17 246 po 1000 hodinách pôsobenia sú zanedbateľné.

Príprava komplexnej zlúčeniny medi s 2-fenylbenzimidazolom spočíva v tom, že 4,5 g o-fenyléndiaminu a 16 g octanu meďnatého rozpustíme v 200 cm³ 50 %-ného metanolu a necháme reagovať s roztokom 4,5 g benzaldehydu v 50 cm³ metanolu. Zmes zahrievame na horúcom vodnom kúpeli. Zakrátko sa začína vylučovať meďná zlúčenina. Zrazeninu odfiltrujeme a dosušíme v sušiarňi pri teplote 110 — 120 °C. Preparáciou sme získali 13 g zlúčeniny medi.

Zloženie

teoretické

30,30 % Cu, 51,54 % C, 4,80 % H, 13,36 % N, nájdené

31,20 % Cu, 50,70 % C, 4,20 % H, 12,20 % N.

V bežných organických rozpúšťadlách je komplex prakticky nerozpustný. Termickému rozkladu odoláva do teploty 310 °C.

Príklad 1

Na vysušený polyamidový granulát s relatívnou viskozitou 2,9 (20 °C, H₂SO₄) sme naniesli poprášením komplexnú zlúčeninu medi s 2-fenylbenzimidazolom v takom množstve, aby celkový obsah medi v polyamide bol 100 ppm. Takto upravený granulát sa zvlákni bežným extrudérovým spôsobom. Po následnom dĺžení sme získali vlák-

na s relatívnou pevnosťou v ťahu 6,3 cN/dtex a ťažnosťou 25,2 %.

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

Odolnosť vlákien voči fotodegradácii bola sledovaná ožarovaním v prístroji Xenotest počas 1250 hodín.

Zbytková pevnosť vlákien po termickom namáhaní bola 81,2 %, ťažnosť 28,8 %. Po fotodegradácii v Xenoteste zbytková pevnosť bola 78,7 % a ťažnosť 12,5 %.

Vlákná pripravené tým istým spôsobom bez prídavku stabilizátora vykazovali po tepelnom namáhaní zbytkovú pevnosť 6,3 % a ťažnosť 3,5 %. Po vystavení v Xenoteste bola zbytková pevnosť 12,9 % a ťažnosť 3,5 proc. Po vystavení v Xenoteste bola zbytková pevnosť 12,9 % a ťažnosť klesla na 3,0 proc.

Príklad 2

Do polymerizačnej násady 200 kg ϵ -kapro-

laktámu sme pridali okrem iniciátora polymerizácie a stabilizátora mol. hmotnosti aj komplexnú zlúčeninu medi s 2-fenylbenzimidazolom v množstve 0,05 % hmot. Po ukončení polymerizácie sme zo získaného granulátu bežným spôsobom pripravili vlákno, ktoré malo rel. pevnosť v ťahu 7,0 cN/dtex a ťažnosť 26,2 %.

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

Po tepelnom namáhaní vlákna vykazovali zbytkovú pevnosť 82,5 % a ťažnosť 27,9 proc. Po namáhaní v Xenoteste malo zbytkovú pevnosť 77,7 % a ťažnosť 16,0 %.

Vlákná pripravené tým istým spôsobom bez prídavku stabilizátora vykazovali po tepelnom namáhaní zbytkovú pevnosť 6,9 % a ťažnosť 3,2 %. Po vystavení v Xenoteste bola zbytková pevnosť 10,0 % a ťažnosť klesla na 12,8 %.

PREDMET VYNÁLEZU

Tepelne a svetelne stabilizované polyamidy, najmä vlákna, vyznačené tým, že pozostávajú z polyamidu a prídavku komplexnej zlúčeniny medi s 2-fenylbenzimidazolom predpokladaného štruktúrneho vzorca

v množstve zodpovedajúcom 20 — 300 ppm, s výhodou 50 — 200 ppm medi na hmotnosť polyamidu.

