



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

207 879

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Přihlášeno 12 11 79

(21) PV 7703-79

(51) Int. Cl.³ D 01 F 1/10
C 08 K 5/34

(40) Zverejnené 31 10 80

(45) Vydané 01 12 83

(75)
Autor vynálezu GALLOVIČ JÁN Ing., KVARDA VLASTISLAV Ing., POPRAD, HVASTIJOVÁ MÁRIA RNDr.CSc. a
KOHOUT JIŘI doc.RNDr.CSc., BRATISLAVA

(54) Polyamidy, najmä vlákna, so zvýšenou odolnosťou voči degradačným účinkom svetla a tepla

1

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

Zvýšenie odolnosti polyamidových vlákien voči nepriaznivým účinkom svetla, tepla a poveternostných vplyvov je prakticky už od zahájenia ich výroby jedným z prvoradých problémov pri predĺžovaní 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 merítke. Používané stabilizátory pôsobia ako prostriedky zvyšujúce odolnosť polyamidových vlákien voči účinkom svetla alebo tepla, 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.

V našich výrobných podmienkach je použitie univerzálného stabilizačného systému najvhodnejšie, nakoľko by pri použití špecifických svetlo alebo teplostabilizátorov pri pre-

207 879

chode výroby z jedného druhu stabilizovaného vlákna na druhý, dochádzalo k značným surovinným stratám a k stratám výrobných kapacít.

Predmetom tohto vynálezu sú polyamidy stabilizované voči degradačným účinkom svetla a tepla vyznačujúce sa tým, že pozostávajú z polyamidu s prídavkom komplexnej zlúčeniny medi s 2-metyl-benzimidazolom v množstve zodpovedajúcom 20-250 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 2-metylbenzimidazolu s meďou. Táto zlúčenina poskytuje polyamidom, zvlášť vláknam, veľmi dobrú odolnosť voči svetelnej a tepelnej degradácii. Ukázalo sa, že najvýhodnejšie je aplikovať komplexnú zlúčeninu medi s 2-metylbenzimidazolom v množstve zodpovedajúcom 20-250 ppm medi v polyamide.

Uvedený stabilizačný systém sa môže pridávať v ktoromkoľvek technologickom uzle výroby polyamidov, s výhodou pred polymerizáciou, alebo do polyméru pred zvlákňovaním. Pridávanie komplexu medi s 2-metylbenzimidazolom pred polymerizáciou je umožnené jeho dostatočnou termickou stálosťou v podmienkach polymerizácie, ako sme zistili so 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 1000 hodinách pôsobenia sú zanedbateľné.

Príprava komplexu medi s 2-metylbenzimidazolovým aniónom spočíva v rozpustení 11 g o-fenyléndiamínu spolu s 35 g octanu meďnatého v 300 cm³ vody. K tmavomodrému roztoku pridáme 5 g acetaldehydu v 50 cm³ vody. Zmes dáme na vyhriaty vodný kúpeľ a necháme za občasného pretrepávania reagovať. Z roztoku sa vylučuje zrazenina. Po zmiznutí modrej farby roztoku suspenziu ochladíme. Usadenú zrazeninu dekantujeme vodou, filtrujeme a premyjeme viacnásobne vodou a raz metanolom. Zrazeninu vysušíme v sušiarňi pri teplote 110-120 °C. Obsah medi je priemerne 35 %.

Vzniknutá zlúčenina sa rozpúšťa len veľmi slabo v acetóne, v ostatných bežných organických rozpúšťadlách je prakticky nerozpustná. Termickému rozkladu odoláva do teploty 270 °C. Z údajov elektrónových spektier a magnetických momentov usudzujeme, že sa jedná o zlúčeninu, ktorá obsahuje meď v oxidačnom stupni II a aj meď v oxidačnom stupni I.

Príklad 1

Na vysušený polyamidový granulát s relatívnou viskozitou 2,9 /20 °C, H₂SO₄/ sme naniesli poprášením komplexnú zlúčeninu medi s 2-metylbenzimidazolom 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 6,7 cN/dtex a ťažnosťou 29,6 %.

Takto stabilizované polyamidové vlákno bolo podrobené tepelnej degradácii v teplovzdušnom 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 90,2 %, ťažnosť 24,7 %. Po fotodegradácii v Xenoteste zbytková pevnosť bola 82,5 % a ťažnosť 12,8 %.

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 %.

Príklad 2

Do polymerizačnej násady 200 kg kaprolaktámu sme pridali okrem iniciátora polymerizácie a stabilizátora mol. hmotnosti aj komplexnú zlúčeninu medi s 2-metylbenzimidazolom v množstve 0,05 % hmot. Po ukončení polymerizácie sme zo získaného granulátu bežným spôsobom pripravili vlákno, ktoré malo rel. pevnosť v ťahu 6,9 cN/dtex s ťažnosťou 28 %.

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

Po tepelnom namáhaní vlákno vykazovalo zbytkovú pevnosť 92,7 % a ťažnosť 20,9 %. Po namáhaní v Xenoteste malo zbytkovú pevnosť 84,3 % a ťažnosť 15,3 %.

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 %.

207 879

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Polyamidy, najmä vlákna, so zvýšenou odolnosťou voči degradačným účinkom svetla a tepla vyznačené tým, že pozostávajú z polyamidu a prídavku komplexnej zlúčeniny medi s 2-metylbenzimidazolom v množstve zodpovedajúcom 20-250 ppm medi na hmotnosť polyamidu.