

(19) HU
MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

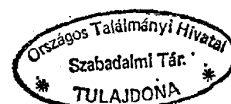
SZABADALMI LEÍRÁS

(11)
186 085

Nemzetközi
osztályjelzet:
(51) NSZO₄
C 08 L 77/00;
C 08 K 5/18

(22) A bejelentés napja: 82. 07. 02. (21) 2180/82
A bejelentés elsőbbsége:
(33) CS
(32) 81. 07. 03.
(31) (PV 5170—81)

(41) (42) Közzététel napja: 1984. 03. 28.
(45) A leírás megjelent: 88. 11.30.



Feltaláló(k): (72)
LÁNSKÁ Bozena, PUFFR Rudolf, POSPISIL Jan, SEBENDA Jan,
vegyésszámőrök, Prága, MASEK Jan, HOLCIK Jan, vegyésszámőrök,
Bratislava, CS

Szabadalmas: (73)
Ceskoslovenská akadémia véd, Prága, CS

(54) ELJÁRÁS POLIAMIDOK TERMOOXIDÁCIÓVAL SZEMBENI ELLENÁLLÓKÉPESSÉGÉNEK NÖVELÉSÉRE

(57) KIVONAT

A találmány tárgya eljárás poliamidok termooxidációval szemben ellenállóképességének növelésére, laktámból, adott esetben laktámból vagy valamilyen diaminból és diakarbonsavból, valamint katalizátor és szabályozó komponensekből, továbbá stabilizátorból álló keverék polimerizálásánál.

A találmány szerint stabilizátorként helyettesített difenil-aminoknak és (I) általános képletű vegyületeknek — a képletben

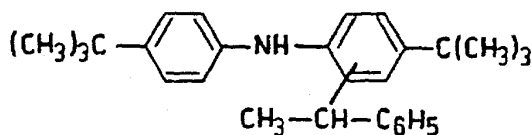
R jelentése α -metil-benzil-csoport,

x jelentése y jelentésétől függetlenül 0 és 3 közötti szám,

y jelentése x jelentésétől függetlenül 1 és 3 közötti szám — a keverékét alakalmazzák.

A stabilizátort a polimerizátumra számítva 0,02-2 súly%, előnyösen 0,1—0,4 súly% mennyiségben alkalmazzák.

Ez a stabilizátor hőálló, a poliamidban és ugyancsak az egész polimerizációs folyamatban hatásos marad függetlenül attól, hogy hidrolitikus, anionos vagy kationos polimerizációs reakciót folytatunk le. Ugyancsak hatásos a stabilizátor a polimerizátumnak fröccsöntéssel, extrudálással való feldolgozásnál, valamint forró vizes extrakciójánál is.



(II)

Ha stabilizátor a polimerizáció kezdetétől jelen van, nemcsak a reakciókomponenseket, hanem a keletkező poliamidot is védi a nemkívánt oxidációtól, és így javítja a kapott termék minőségét és a termék reprodukálhatóságát. Ez a hatás különösen laktámok anionos polimerizációjánál jelentkezik. A találmány szerinti difenil-amin alapú stabilizátor stabilizáló hatása kis nedvességtartalma és a poliamidokkal való jó összeférhetőségére révén is nő.

A találmány tárgya eljárás poliamidok termooxidációval szembeni ellenállóképességének növelésére.

A poliamidok, azaz laktámok polimerizátumai vagy diaminsók és dikarbonsavak kondenzátumai, 100 °C hőmérséklet felett könnyen oxidálódnak, romlik szilárdságuk. A termooxidációs degradáció visszaszorítására különböző összetételű és hatásmechanizmusú stabilizátorokat visznek be a poliamidokba. Ezek általában olyan anyagok, amelyek az autooxidációs láncot megszakítják. Ilyenek például a fenolok (a 3 787 355 számú Amerikai Egyesült Államok-beli szabadalmi leírás szerint a polimerizátumba többmagú fenolokat visznek be) és az aminok. (az 1 229 291 számú Német Szövetségi Köztársaság-beli szabadalmi leírás szerint a (II) képletű difenil-amin-származékot viszik be a kész kaprolaktám polimerizátumba). A poliamidokba olyan anyagokat is bekevernek, amelyek a termékben a hidroperoxidokat elbontják, és ezek így már a további oxidációban nem hatnak iniciátorként. Ilyen vegyületek például a foszfitok (a 3 644 280 számú Amerikai Egyesült Államok-beli szabadalmi leírás szerint például trisz-nonil-fenil-foszfitot alkalmaznak).

A stabilizátorokat vagy a kész polimerizátumba viszik be vagy polimerizálás előtt adják hozzá a reakcióelegyhez. A stabilizátor úgy diszpergálható legjobban a poliamidban, ha azt a kiindulási reakcióelegybe visszük be, és ebben az esetben a stabilizátor mind a monomert, mind a kész polimert védi a nemkívánt oxidációtól. A magas reakcióhőmérsékletek és hosszú reakcióidők esetén (kaprolaktámok esetén például több száz óra lehet 300 °C hőmérsékleten) azonban a stabilizátorok nem mindig rendelkeznek megfelelő stabilitással. Emellett magas hőmérsékleten lényeges szerepe van a stabilizátor víztartalmának. Polikaprolaktámok ipari előállításánál például vákuumos demonomerizálásnál a polimerolvadék 250 °C hőmérsékleten van vákuum hatásának kitéve, és ilyen körülmények között a kismolekulájú stabilizátorok nagy része a monomerral együtt gőzzé alakul. Bizonyos stabilizátorok kedvezőtlenül befolyásolhatják a polimerizációs folyamatot. Így például a fenolos antioxidánsok erősen gátolják a laktámok anionos polimerizációját, sőt meg is szakítják a polimerizációt.

Vízzel való érintkezésnél sok stabilizátor (anti-oxidáns) kimosódik, és így a poliamidtermékek felhasználása során, például szöveteknél, a stabilizátor koncentrációja csökken, és ezzel együtt a poliamid magasabb hőmérsékleten oxigénnel szemben mutatott ellenállóképessége is.

Az utóbbi időkre egyre jobban elterjed a különböző laktámokból, diaminokból és dikarbonsavakból álló poliamidkeverékek, valamint különböző monomeregységeket tartalmazó statisztikus és tömbpolimerek felhasználása. Így tehát a stabilizátornak a poliamidokat a különböző szerkezetre való tekintet nélkül kell védenie a termooxidációval szemben. A poliamidokat nagyrészt a klasszikus hidrolitikus polimerizációval állítják elő, egyes típusokat azonban előnyösebben állítanak elő kationos vagy anionos polimerizációval. Így tehát olyan antioxidánsra van szükség, amelyet bekeverhetünk a kiindulási polimerizációs elegybe, laktámoknak hidrolitikus, valamint kationos és anionos polime-

rizációja, továbbá diaminok és dikarbonsavak polikondenzációja esetén is.

Mindezeknek a feltételeknek megfelel a találmány szerinti poliamidok termooxidációval szembeni ellenállásának növelésére szolgáló eljárás, melyben a laktámból, adott esetben laktámokból vagy diaminból és dikarbonsavakból álló kiindulási polimerizációs elegybe a katalizátor és szabályozó komponensekkel együtt antioxidáns is beviszünk. A találmány szerint antioxidánsként difenil-aminnak és valamilyen (I) általános képletű vegyületeknek — a képletben

R jelentése α -metil-benzil-csoport,

x jelentése y értékétől függetlenül 0 és 3 közötti szám,

y jelentése x értékétől függetlenül 1 és 3 közötti szám — a keverékét alkalmazzuk.

Ez a stabilizátor hőálló, a poliamidban és ugyancsak az egész polimerizációs folyamatban hatásos marad függetlenül attól, hogy hidrolitikus, anionos vagy kationos polimerizációs reakciót folytatunk le. Ugyancsak hatásos a stabilizátor a polimerizátumnak fröccsöntéssel, extrudálással való feldolgozásánál, valamint forró vizes extrakciójánál is.

A stabilizátort a polimerizátumra számítva 0,02—2 súly%, előnyösen 0,1—0,4 súly% mennyiségben alkalmazzuk.

A stabilizátort adagolhatjuk oldat formájában, például toluolban vagy olvadt kaprolaktámban. A stabilizátort bevihetjük úgy is, hogy előzőleg valamilyen töltőanyagra visszük fel és/vagy töltőanyagon adszorbeáljuk, majd bekeverjük a polimerizációs elegybe. Bevihetjük a stabilizátort a polimerizációs elegy egyik komponensével is. Anionos polimerizációnál a stabilizátort előnyösen az iniciátor, azaz egy erős bázis beadagolása előtt visszük be.

Ha a stabilizátor a polimerizáció kezdetétől jelen van, nemcsak a reakciókomponenseket, hanem a keletkező poliamidot is védi a nemkívánt oxidációtól, és így javítja a kapott termék minőségét és a termelés reprodukálhatóságát. Ez a hatás különösen laktámok anionos polimerizációjánál jelentkezik. A találmány szerinti difenil-amin alapú stabilizátor stabilizáló hatása kis nedvességtartalma és a poliamidokkal való jó összeférhetősége révén is nő.

A találmányunk szerinti poliamidok termooxidációs stabilizálására szolgáló eljárás előnyeit a következő példákban mutatjuk be.

1. példa

100 g ϵ -karolaktámban 90—100 °C hőmérsékleten egymás után feloldunk 0,85 g ciklusos-fenil-izocianát-trimerizátumot, 0,167 (I) képletű anyagkeveréket és 0,18 g ϵ -kaprolaktám-nátriumsót. A kapott reakcióelegyet 0,5 cm-es vastagságban 4 órán át polimerizáljuk 190 °C hőmérsékleten, majd 30—50 μ m vastagságú forgácsokat gyalulunk. Ezeket forró vízzel extraháljuk (3 $\times$ 15 perc 100 ml vízben/g minta) és 20 órán át 50 °C hőmérsékleten, 133 Pa nyomáson szárítjuk. A polimerizátum termooxidációs ellenállóképességét a következők szerint határozzuk meg: a) az oxidáció indukciós periódusát, azaz annak az időnek az eltel-

tét, amikor a polimerizátum 2 mól O_2 /kg polimerizátum mennyiségnél kevesebb oxigént vesz fel, és amikor a polimerizátum kémiai és fizikai tulajdonságai sem változnak és b) az indukciós periódus utáni oxigénfelvétel sebességét. Az oxidáció indukciós periódusa 180 °C hőmérsékleten 125 perc, ugyanilyen körülmények között, de stabilizátor nélkül a minta indukciós periódusa csak 6 perc. Az indukciós periódus utáni oxigénfelvétel sebessége a stabilizált mintánál 12 mmól/kg.ó, a nem stabilizált mintánál 80 mmól/kg.ó.

2. példa

Az 1. példa szerinti reakcióelegyet az ott leírtak szerint dolgozzuk fel, azzal a különbséggel, hogy 0,05 g (I) képletű stabilizátort alkalmazunk. Az extrahált minta termooxidációjának indukciós periódusa 110 perc, a stabilizátor nélküli minta indukciós periódusa 6 perc.

3. példa

Az 1. példa szerinti reakcióelegyet az ott leírtak szerint dolgozzuk fel, azzal az eltéréssel, hogy 0,50 g (I) képletű stabilizátort alkalmazunk. Az extrahált minta oxidációjának indukciós periódusa 180 °C hőmérsékleten 240 perc, a stabilizátort nem tartalmazó mintáé 6 perc.

4. példa

10 g ε -kaprolaktámban 100 °C hőmérsékleten egymás után feloldunk 0,085 g ciklusos fenil-izocianát-trimerizátumot, 0,0167 g (I) képletű stabilizátort és 0,1 ml Synhydrid[®]-et (bisz/2-metoxi-etil/-dihidronátrium-aluminát 70%-os toluolos oldata), és a kapott reakcióelegyet 15 mm átmérőjű üveg-ampullában 4 órán át 190 °C hőmérsékletű fürdőben melegítjük. A nem extrahált termék (30–50 μ m vastagságú forgácsok alakjában) oxidációjának indukciós periódusa 180 °C hőmérsékleten 170 perc. Forró vízzel történő extrakció és szárítás után (az 1. példában leírtakkal azonos módon végzzük) az indukciós periódus nem változik.

Azonos körülmények között 4-izopropil-amino-difenil-aminnal (az (I) képletű stabilizátorral azonos mólkonzentrációban alkalmazzuk) előállított polimerizátum indukciós periódusa extrahálás nélkül 70 perc, extrakció után csak 15 perc.

A stabilizátor nélkül előállított polimerizátum indukciós periódusa extrahálás nélkül 22 perc, extrakció után 4 perc.

5. példa

20 g ε kaprolaktámban egymás után feloldunk 0,10 g ε -kaprolaktám-hidrokloridot és 0,344 g (I) képletű stabilizátort, és a kapott reakcióelegyet 140 órán át melegítjük 230 °C hőmérsékleten. A kapott terméket az 1. példában leírtak szerint dolgozzuk fel. 180 °C hőmérsékleten végzett oxidáció során 1 g minta 135 perc elteltével 0,1 mól oxigént vesz fel, a nem stabilizált minta ezt az oxigén mennyiséget 53 perc alatt veszi fel.

6. példa

10 g ε -kaprolaktámban 80 °C hőmérsékleten feloldunk 0,0167 g (I) képletű stabilizátort és 0,05 vizet, és a kapott oldatot lezárt ampullában 20 órán át polimerizáljuk 250 °C hőmérsékleten. Az így kapott terméket az 1. példában leírtakkal azonosan dolgozzuk fel. A termék oxidációjának indukciós periódusa 180 °C hőmérsékleten 30 perc, a nem stabilizált terméké 2 percnél kevesebb. Az indukciós periódus utáni oxigénfelvétel sebessége a stabilizált polimerizátumnál 16 mmól/kg.ó, a nem stabilizált mintánál 160 mmól/kg.ó.

7. példa

10 g kaprillaktámban (8-oktánlaktám) 80 °C hőmérsékleten feloldunk 0,02 g (I) képletű stabilizátort és 0,065 g vizet, és a kapott oldatot lezárt ampullában 20 órán át polimerizáljuk 240 °C hőmérsékleten. Az így kapott terméket az 1. példában leírtakkal azonos módon dolgozzuk fel. A termék oxidációjának indukciós periódusa 180 °C hőmérsékleten 42 perc, a nem stabilizált mintáé 2 percnél kevesebb.

8. példa

20 g laurilaktámot (12-dodekánlaktám), 0,07 g (I) képletű stabilizátort és 0,019 g vizet tartalmazó reakcióelegyet lezárt ampullában 240 órán át polimerizálunk 280 °C hőmérsékleten. A kapott terméket benzollal való főzéssel (3 $\times$ 10 perc 100 ml benzolban/g minta) extraháljuk, és 60 °C hőmérsékleten, 133 Pa nyomáson 50 órán át szárítjuk. 170 °C hőmérsékleten a termék oxidációjának indukciós periódusa 52 perc, a nem stabilizált minta indukciós periódusa 2 percnél kevesebb.

9. példa

Desztillációs feltétellel és inert gáz bevezetésére szolgáló egységgel ellátott csiszolt nyakú lombikban argonlégtörben (10 ml/perc) 1 órán át 280 °C hőmérsékleten melegítjük 20 g hexametilén-diammonium-adipát (AH-só) és 0,034 g (I) képletű stabilizátort 0,05 ml toluolban készített oldatát. A kapott terméket az 1. példában leírtak szerint dolgozzuk fel. Az így kapott termék oxidációjának indukciós periódusa 180 °C hőmérsékleten 40 perc, a nem stabilizált mintáé 2 percnél kevesebb.

10. példa

0,06 g víz 10 g olvadt ε -kaprolaktámban készített oldatát összekeverjük 0,019 g (I) képletű stabilizátor 1 g ω -laurilaktámban készített oldatával, majd a kapott reakcióelegyhez hozzáadjuk 0,01 g sztearinsavnak 1 g olvadt ω -kaprillaktámban készített oldatát. Az így kapott reakcióelegyet lezárt ampullában 20 órán át polimerizáljuk 275 °C hőmérsékleten. A kapott terméket forgács formájában az 1. példában leírtak szerint extraháljuk és szárítjuk. Az így kapott termék oxidációjának indukciós periódusa 170 °C hőmérsékleten 42 perc, a stabilizátort nem tartalmazó mintáé 2 percnél kevesebb.

11. példa

1000 g olvadt ϵ -kaprolaktámban 130 °C hőmérsékleten feloldunk 7,9 g ciklusos fenil-izocianát trimerizátumot, és a kapott oldathoz keverés közben hozzáadunk 120 g grafitot, amelyre előzőleg 2,2 g (I) képletű stabilizátort vittünk fel, végül pedig 10 ml Synhydrid[®]-nek 50 g olvadt ϵ -kaprolaktámban való bekeverésével kapott terméket. A kapott reakcióelegyet 180 °C hőmérsékletű légtermosztátban lévő 8 cm átmérőjű, 4 mm falvastagságú fémhengerbe öntjük. 1 óra elteltével a termosztátot 2 °C/perc sebességgel lehűtjük és 120 °C elérése után kivesszük a polimert a formából. A forgácsok alakjában lévő termék oxidációján indukciós periódusa 180 °C hőmérsékleten 150 perc feletti, a stabilizátor nélküli minta indukciós periódusa 20 perc.

12. példa

Az 1. példa szerinti reakcióelegybe beviszünk 15 g 300 °C hőmérsékleten, 133 Pa nyomáson szárított üvegszálat (5 mm hosszúságú). A kapott reakcióelegyet 20 mm-es vastagságban polimerizáljuk 0,5 órán át 230 °C hőmérsékleten. A polimerizátumnak 180 °C hőmérsékleten az oxidációs periódusa 120 perc, a stabilizátor nélküli minta indukciós periódusa 5 perc.

Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás poliamidok termooxidációval szembeni ellenállóképességének növelésére, laktámból, adott esetben laktámokból vagy valamilyen di-

aminból és dikarbonsavból, valamint katalizátor és szabályozó komponensekből, további stabilizátorból álló keverék polimerizálásánál, *azzal jellemezve*, hogy stabilizátorként helyettesített difenilaminoknak és (I) általános képletű vegyületeknek — a képletben

R jelentése α -metil-benzil-csoport,
x jelentése y jelentésétől függetlenül 0 és 3 közötti szám,
y jelentése x jelentésétől függetlenül 1 és 3 közötti szám —
a keverékét alkalmazzuk.

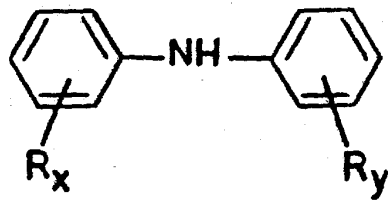
2. Az 1. igénypont szerinti eljárás foganatosítási módja, *azzal jellemezve*, hogy a stabilizátort a polimerizátumra számítva 0,02—2 súly%, előnyösen 0,1—0,4 súly% mennyiségben alkalmazzuk.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás foganatosítási módja, *azzal jellemezve*, hogy a stabilizátort oldat, például toluolban vagy olvadt kaprolaktámban készített oldat formájában alkalmazzuk.

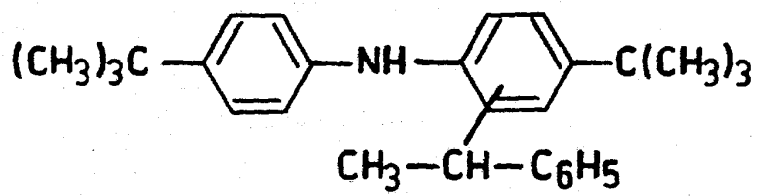
4. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás foganatosítási módja, *azzal jellemezve*, hogy a stabilizátort töltőanyagra vesszük fel, és/vagy töltőanyagon adszorbeáljuk, majd beviszük a polimerizációs keverékbe.

5. Az 1. — 4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás foganatosítási módja, *azzal jellemezve*, hogy a stabilizátort a polimerizációs keverék egyik komponensével együtt adagoljuk.

6. Az 1 — 4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás foganatosítási módja, *azzal jellemezve*, hogy a stabilizátort és a reakcióelegy egyéb komponenseit tetszés szerinti sorrendben adagoljuk, anionos polimerizációnál a stabilizátort előnyösen az iniciátor, azaz erős bázis előtt adagoljuk.



(I)



(II)