



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

213339

(11) (B2)

(22) Přihlášeno 13 04 78
(21) [PV 2411-78]

(32) (31) (33) Právo přednosti od 13 04 77
(P-197411) Polská lidová republika

(40) Zveřejněno 31 08 81

(45) Vydáno 15 08 84

(51) Int. Cl³
C 08 K 5/05
C 01 G 3/00
C 08 L 33/24

(72)
Autor vynálezu

PEŁONKA ZBIGNIEW JERZY dr. ing., JASZCZAK ALICJA dr. ing., FRYC
BRONISŁAW ing., KIRKOR STEFAN, TOMCZYK JAN, GORZÓW WLKP.,
(PLR)

(73)
Majitel patentu

ZAKLADY WŁÓKIEN CHEMICZNYCH „CHEMITEK-STILON“, GORZÓW
WLKP. (PLR)

(54) Způsob výroby kapalného, tepelně stabilního prostředku proti stárnutí
tvarovaných polykapronamidových výrobků

1

Vynález se týká způsobu výroby kapalného, tepelně stabilního prostředku proti stárnutí, zejména v podobě kapalného roztoku nebo koncentráту, zvyšujícího odolnost tvarovaných polykapronamidových výrobků vůči dlouhodobému působení vyšších teplot v rozmezí od 120 do 220 °C a vůči dlouhodobému působení ultrafialového záření v přítomnosti atmosférického kyslíku.

Vysokomolekulární poly-ε-kapronamid, obsahující přídatek prostředku proti stárnutí vyrobeného způsobem podle vynálezu, je možno tvarovat z taveniny známými postupy k výrobě strojních částí, vláken, fólií, laminátů a technických výrobků nebo jiných tvarovaných předmětů, včetně vyztužených, které se vyznačují zlepšenými užitnými vlastnostmi a prodlouženou životností.

Tvarované polyamidové výrobky, jako jsou vlákna, fólie a technické tvarované výrobky, vyrobené z lineárního vysokomolekulárního poly-ε-kapronamidu nebo z jiných alifatických polyamidů, se vyznačují nedostatečnou odolností vůči vyšší teplotě a světlu, tj. nízkou odolností vůči působení chemických destrukčních látek v přítomnosti atmosférického kyslíku za vyšších teplot a za ultrafialového záření, což má za následek

2

jejich předčasné stárnutí a znehodnocení za pracovních podmínek.

Pro zvýšení užitných vlastností a pro prodloužení životnosti tvarovaných průmyslových výrobků z polyamidu se používá různých chemických prostředků proti stárnutí, zejména komplexních sloučenin mědi, obsahujících kationty Cu^{2+} . Prostředky tohoto typu, vhodné pro stabilizování polyamidových výrobků ve hmotě vůči působení tepla a světla, se získají reakcemi hydratovaných sloučenin mědi s organickými sloučeninami, jejichž molekuly nebo ionty obsahují alespoň jeden atom kyslíku a/nebo dusíku a/nebo síry.

V souhlasu s výše uvedeným se v japonských patentových spisech č. 7 697/73, 7 698/73, 7 700/73, 20 017/73, jakož i v britském patentovém spisu č. 1 297 538 popisují postupy, při nichž se chlorid mědný Cu_2Cl_2 nebo měďnatý CuCl_2 nechá reagovat s aromatickými diaminy, nebo se — podle způsobů popsanych v japonských patentových spisech č. 8 737/73 a 48—7 858/73 — nechají heterocyklické sloučeniny, mající benziimidazolovou, benzothiazolovou, 2-merkaptobenzimidazolovou nebo 2-merkaptobenzthiazolovou strukturu, reagovat s chloridem nebo jodidem měďnatým, popřípadě se směsí jodidu draselného s jodidem měďným

nebo jodidu draselného s chloridem měďnatým za vzniku modrých krystalinických práškových produktů (V. R. Koroleva a spol., *Chimičeskije volokna*, 1976, 3, str. 22).

Podobně se v japonském patentovém spisu č. 28 661/74 popisuje způsob výroby komplexních sloučenin mědi reakcí 8-merkaptochinolinu nebo jeho halogenového derivátu s vodným roztokem octanu měďnatého. V patentových spisech SSSR č. 170 672 a 235 906 a v japonském patentovém spisu č. 9 750/72 se popisují vysokomolekulární tepelné stabilizátory v podobě modrozeleňých práškových produktů, které se získají reakcí octanu měďnatého s kopolymery s uhlíkatým řetězcem, jež mají volné karboxylové skupiny; tyto kopolymery se získají kopolymerací ethylenu s kyselinou maleinovou a kyselinou akrylovou nebo methakrylovou s jejich methylestery. Podobně se reakcí octanu nebo chloridu měďnatého s makroheterocyklickými sloučeninami, obsahujícími zbytky isoindolu nebo naftoisoindolu, například s thiadiazolisindolem, thiadiazolindofenylem, 2-merkapt-3-iminomethylbenzo-(b)thiofenem, N,N'-bis[2-merkapt-3-benzo(b)tenyлідem]ethylendiaminem nebo 2-merkapt-3-benzo(b)thiofenaldehydem, získají komplexní sloučeniny typu ftalokyaninů mědi v podobě hnědočerných práškových produktů (patentové spisy SSSR č. 246 834, 263 136 a 322 349; R. P. Smirnov: *Izvestija vyšších učebnych zavedenij SSSR, Chimija i chimičeskaja technologija*, 1964, sv. 17, str. 118; 1967, sv. 10, str. 1262; V. F. Borodtkin: *Žurnal obščej chimiji*, 1960, sv. 30, str. 1547). Nevýhody uvedených způsobů výroby stabilizátorů proti působení vyšších teplot a proti působení světla na bázi komplexních sloučenin mědi je, že se provádějí ve více stupních, že jejich průmyslová realizace je složitá a nutno při ní jako výchozích látek používat nesnadno dostupných a nákladných organických meziproduktů, jakož i speciálních zařízení. Další nevýhodou je poměrně malá opakovatelnost syntézních postupů, což má za následek neuspokojivé výtěžky a neuspokojivou jakost získaných produktů.

Technologické obtíže s používáním specifických inhibitorů pro stabilizování polyamidových výrobků spočívají v tom, že v redukčním prostředí polymerace kaprolaktamu při teplotě 270 °C nebo ve styku s taveninou polyamidu o teplotě v rozmezí 290 až 305 °C podléhají chemickému rozkladu za tvorby měďnaté soli nebo kysličníku měďnatého, jež jsou zdrojem nesnadno odstranitelných shluků, zhoršujících zpracovatelské vlastnosti polyamidu a nežádoucně zbarvujících polymer a výrobky z něho.

Rovněž četné organické deriváty mědi a jejich směsi s jinými látkami, například se sloučeninami jodu, mají negativní, nekontrolovatelný vliv na kinetiku postupu hydrolytické polymerace kaprolaktamu, což činí získání vláknotvorného poly-ε-kapron-

amidu s předpokládanou molekulovou hmotností obtížným. Při extrakci nízkomolekulárních sloučenin ze surového polyamidového granulátu horkou vodou dochází k částečnému vyluhování stabilizátorů na bázi mědi, což má za následek ztrátu stabilizátoru a snížení účinku proti stárnutí u polyamidových výrobků.

K odstranění výše uvedených nedostatků byly vyvinuty stabilizátory polyamidů proti působení tepla, popsané ve francouzském patentovém spisu č. 2 300 782, které jsou vícesložkovými soustavami, zahrnujícími

- a) halogenid alkalického kovu nebo kovu alkalických zemin, zejména jodid draselný,
- b) organickou nebo anorganickou sůl mědi, zejména stearát nebo jodid měďnatý,
- c) dvojmocný alkohol s rozvětveným řetězcem o 3 až 20 atomech uhlíku obecného vzorce $C_nH_{2n+2}O_2$, u něhož jsou hydroxylové skupiny vždy vázány v poloze α-γ na atomech uhlíku tvořících uhlovodíkový řetězec, zejména 2,2-dimethylpropylen-1,3-glykol nebo 2-ethylhexamethylen-1,3-glykol.

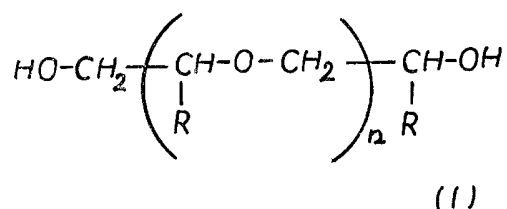
Soustavy tohoto typu proti stárnutí se získají například tavením 2,2-dimethylpropylen-1,3-glykolu stearátem měďnatým při teplotě 150 °C, načež se do vzniklé taveniny za míchání přidá během 15 minut jodid draselný. Jako produkt se získá sloučenina, která ochlazením ztuhne, načež se popřípadě rozmělní na vločky nebo prášek.

Nevýhodou při použití posledně uvedených soustav proti stárnutí je, že přeměna polyamidového granulátu na prášek nebo mísení polyamidové taveniny s tuhým nebo roztaveným stabilizátorem vyžadují použití zvláštního mezilehlého mísicího zařízení, jako jsou například šnekové vytlačovací stroje, hnětací stroje nebo vytlačovací lis, což značně komplikuje výrobu a zvyšuje výrobní náklady na tepelně stabilizované tvarované polyamidové výrobky a v zásadě vylučuje možnost, použít tohoto postupu pro výrobu polyamidových vláken.

Vynález řeší problém získání účinných stabilizátorů polyamidů proti působení tepla a světla na bázi sloučenin mědi, které se kromě toho vyznačují vyšší tepelnou a chemickou stálostí při styku s taveninou poly-ε-kapronamidu v teplotním rozmezí od 270 do 305 °C, takže jsou použitelné v podobě roztoků nebo koncentrátů pro povlékání polyamidového granulátu, pro mísení s taveninou nebo vstřikování do polyamidové taveniny. Nový prostředek proti stárnutí syntetických lineárních polyamidů, zejména výrobků vyrobených tvarováním vysokomolekulárního poly-ε-kapronamidu, tvoří soustava obsahující základní aktivní látku, neutrální kapalný nosič a další aktivní látky se synergickým nebo inhibičním účinkem vůči základní aktivní látce.

Způsob podle vynálezu k výrobě kapalného, tepelně stabilního prostředku proti stárnutí, zejména v podobě kapalného roztoku nebo koncentrátu, zvyšujícího odolnost po-

lykapronamidových výrobků vůči dlouhodobému působení vyšších teplot v rozmezí od 180 do 220 °C a vůči dlouhodobému působení ultrafialového záření v přítomnosti atmosférického kyslíku a obsahujícího měďnatou sůl, halogenid alkalického kovu a/nebo halogenid kovu alkalických zemin a dvojmocný alkohol alespoň s 3 atomy uhlíku spočívá v tom, že se v prvním stupni získá základní aktivní látka prostředku proti stárnutí reakcí 1 molu dihydrátu chloridu měďnatého $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se tří až pětinasobným počtem molů oxyalkylenglykolu obecného vzorce I,



kde znamená

R atom vodíku a/nebo methylovou skupinu a

n celé číslo od 1 do 15, zejména s diethylenglykolem nebo triethylenglykolem nebo dipropylenglykolem nebo polyethylenglykolem o polymeračním stupni n v rozmezí od 3 do 15 nebo polypropylenglykolem o polymeračním stupni n v rozmezí od 3 do 15, kterážto reakce se provádí zahříváním reakčních složek po dobu 0,5 až 5 hodin, s výhodou 2 hodin, při teplotě od 80 do 150 °C, s výhodou 120 °C, za intenzivního míchání a současného odstraňování těkavých vedlejších produktů z reakční směsi, přičemž se na povrch reakční směsi výhodně uvádí proud dusíku, zbaveného kyslíku, a/nebo se tento proud nechá probublovávat reakčním prostředím, až se získá kapalný produkt o viskozitě 0,7 až 0,95 Pa.s, s výhodou 0,8 až 0,9 Pa.s, měřeno při teplotě 20 °C, aniž se vzniklá základní aktivní látka, tj. oxyalkylenglykolát měďnatý, izoluje od nadbytku nezreagovaného oxyalkylenglykolu obecného vzorce I, načež se v druhém stupni tento roztok základní aktivní látky ochladí na teplotu v rozmezí od 80 do 85 °C a přidá se k němu elementární jód a/nebo jodid alkalického kovu, s výhodou jodid draselný, v množství ekvivalentním 3 až 5 gramatomům jódu, s výhodou 4 gramatomům, popřípadě se k roztoku základní aktivní látky v oxyalkylenglykolu obecného vzorce I, získanému v prvním reakčním stupni a zahřátém na teplotu výhodně 120 °C, přidá ještě chlorid hořečnatý a/nebo chlorid jiného kovu druhé skupiny periodické soustavy prvků v množství 0,05 až 0,5 molu, s výhodou 0,15 molu, a reakční směs se zahřívá až 1 hodinu při teplotě 120 °C, pak se ochladí na teplotu v rozmezí od 95 do 100

stupňů Celsia, přidá se jodid draselný nebo elementární jód nebo jodid alkalického kovu v množství ekvivalentním 0,8 až 1,1 gramatomu jódu, načež se reakce nechá probíhat za stálého míchání při teplotě 110 stupňů Celsia po 2 hodiny a vzniklý dokonale homogenní produkt se ochladí na teplotu místnosti.

Prostředek proti stárnutí vyrobený způsobem podle vynálezu poskytuje z praktického hlediska řadu neočekávaných výhod. Především se při způsobu podle vynálezu ušetří veškeré pracné operace nutné při syntéze známých tuhých prostředků proti stárnutí na bázi komplexních sloučenin mědi; rovněž není při něm třeba používat nákladných chemických surovin a složitých zařízení. Vzhledem ke své kapalné podobě se prostředek proti stárnutí, vyrobený způsobem podle vynálezu snadno aplikuje stříkáním na povrch polyamidového granulátu k vytvoření tenké vrstvy, například v konečné fázi sušení granulátu, například v rotačním sušiči, a z takto povlečeného granulátu se známým způsobem vyrábějí tvarované produkty vytlačováním.

Prostředek proti stárnutí vyrobený způsobem podle vynálezu je možno rovněž zavádět přímo do taveniny polyamidu vstřikováním do komory vytlačovacího stroje, což značně zjednodušuje technologii jeho použití.

Vytvarované výrobky z polyamidu, zejména z vysokomolekulárního poly-ε-kapronamidu, stabilizované přidáním prostředku proti stárnutí vyrobeného způsobem podle vynálezu, v hmotnostním množství 0,05 až 0,5 %, jsou prakticky bezbarvé a vyznačují se vysokou odolností při dlouhodobém vystavení podmínkám zahrnujícím působení oxidačních činidel a mechanické namáhání při teplotě v rozmezí 180 až 200 °C, jakož i ultrafialové záření.

Vynález je blíže objasněn dále uvedenými příklady, na které však není nikterak omezen.

Příklad 1

Do skleněného reaktoru o objemu 30 l, opatřeného plnicím otvorem, mechanicky poháněným vrtulovým míchadlem, zpětným chladičem, teploměrem a přívodem dusíku, kterýžto reaktor je přes chladič spojen s pračkou plynu, se vnese 17,340 g triethylenglykolu. Glykol se pak zahřeje na teplotu 80 °C za současného míchání a nepřetržitého přivádění proudu dusíku, zbaveného kyslíku, na povrch kapaliny. Pak se přidá 6500 g dihydrátu chloridu měďnatého $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a za nepřetržitého míchání se obě reakční složky zahřejí na teplotu 120 °C. Unikající plynné produkty a dusík se odvádějí z reaktoru přes promývačku plynů, naplněnou 0,1 N vodným roztokem hydroxidu sodného pro absorpci chlorovodíku.

Jak již uvedeno, reakční složky se zahře-

jí na teplotu 120 °C za stálého míchání a uvádění proudu dusíku na povrch reakční směsi. Při této teplotě se reakční směs udržuje po 2 hodiny, až kapalný homogenní produkt dosáhne viskozity 0,8 Pa.s při teplotě 20 °C, načež se obsah reaktoru ochladí na teplotu okolí.

Získaný reakční produkt má podobu čiré kapaliny zbarvené tmavě zeleně a vyznačuje se těmito parametry:

Hustota při 20 °C 1,330 g/cm³

Viskozita při 20 °C 0,8 Pa.s

Obsah iontu mědi 10,5 hmotnostního %, vztaheno na celkové množství produktu.

Příklad 2

Do reaktoru popsaného v příkladu 1 se vnese 11,560 g triethylenglykolu a zahřeje na teplotu 80 °C, přičemž se na povrch kapaliny přivádí stálý proud dusíku, zbaveného kyslíku. Pak se přidá 3,250 g dihydrátu chloridu měďnatého CuCl₂ · 2 H₂O a za nepřetržitého míchání se reakční složky zahřejí na teplotu 120 °C. Unikající plyny se odvádějí a absorbují v promývačce, obsahující 0,1 N vodný roztok hydroxidu sodného. Reakce se nechá probíhat při teplotě 120 °C po 2 hodiny, přičemž se na povrch reakční směsi stále přivádí proud dusíku a reakční směs se nepřetržitě míchá. Jakmile vznikne homogenní kapalný produkt o viskozitě 0,8 Pa.s při teplotě 20 °C, ochladí se získaný kapalný produkt na teplotu 95 stupňů Celsia a přidá se k němu 12,00 g krystalického jodidu draselného. Reakční složky se pak míchají při teplotě 110 °C, dokud se jodid draselný dokonale nerozpustí, načež se obsah reaktoru ochladí na teplotu 20 °C.

Získaný reakční produkt má podobu zelenohnědé kapaliny o hustotě 1,71 g/cm³ a o viskozitě 0,9 Pa.s, měřené při teplotě 20

stupňů Celsia. Obsahuje 4,6 hmotnostního proc. měďnatého iontu a 35 hmotnostních proc. jodidového iontu, vztaheno na celkový produkt.

Příklad 3

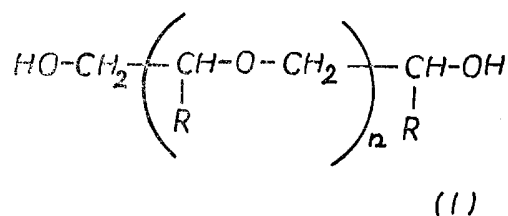
Do skleněného reaktoru, jak je popsán v příkladu 1, se vnese 11,560 g triethylenglykolu a zahřeje se na teplotu 80 °C, přičemž se nepřetržitě míchá a na povrch kapaliny se přivádí proud dusíku, zbaveného kyslíku. Pak se přidá 3,250 g dihydrátu chloridu měďnatého CuCl₂ · 2 H₂O a reakční směs se za stálého míchání zahřeje na teplotu 120 °C.

Unikající plyny se odvádějí z reaktoru a pohlcují v promývačce, obsahující 0,1 N vodný roztok hydroxidu sodného. Reakce se nechá probíhat po 2 hodiny při teplotě 120 stupňů Celsia, přičemž se reakční směs nepřetržitě míchá a na její povrch se přivádí proud dusíku. Jakmile vznikne homogenní kapalný produkt o viskozitě 0,8 Pa.s při teplotě 20 °C, přidá se do reaktoru 1,305 g monohydrátu chloridu hořečnatého MgCl₂ · H₂O. Reakce se nechá probíhat při teplotě 120 °C po 1 hodinu, přičemž se reakční směs nepřetržitě míchá a na povrch kapaliny se přivádí proud dusíku, až se chlorid hořečnatý dokonale rozpustí. Pak se obsah reaktoru ochladí na teplotu 95 °C a přidá se k němu 3,195 g jodidu draselného. Reakční směs se pak míchá při teplotě 110 °C, až se jodid draselný dokonale rozpustí; posléze se obsah reaktoru ochladí na teplotu 20 °C.

Vzniklý produkt má podobu hnědé kapaliny, jež se vyznačuje hustotou 1,550 g/cm³ při 20 °C, viskozitou 0,87 Pa.s při teplotě 20 °C, obsahem měďnatého iontu 6,7 až 6,8 hmotnostního %, obsahem hořečnatého iontu 0,41 hmotnostního % a obsahem jodidového iontu 13,5 až 13,6 hmotnostního %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby kapalného, tepelně stabilního prostředku proti stárnutí, zejména v podobě kapalného roztoku nebo koncentráту, zvyšujícího odolnost tvarovaných polykapronamidových výrobků vůči dlouhodobému působení vyšších teplot v rozmezí od 180 do 220 °C a vůči dlouhodobému působení ultrafialového záření v přítomnosti atmosférického kyslíku a obsahujícího měďnatou sůl, halogenid alkalického kovu a/nebo halogenid kovu alkalických zemín a dvojmocný alkohol alespoň o 3 atomech uhlíku, vyznačující se tím, že se 1 mol dihydrátu chloridu měďnatého CuCl₂ · 2 H₂O nechá reagovat s tří až pětinasobným počtem molů oxyalkylenglykolu obecného vzorce I,



kde znamená

R atom vodíku a/nebo methylovou skupinu a

n celé číslo od 1 do 15, zejména s die-

thylenglykolem nebo triethylenglykolem nebo dipropylenglykolem nebo polyethylenglykolem o polymeračním stupni n v rozmezí od 3 do 15 nebo polypropylenglykolem o polymeračním stupni n v rozmezí od 3 do 15, kterážto reakce se provádí v prvním stupni zahříváním reakčních složek po dobu 0,5 až 5 hodin, s výhodou 2 hodin, při teplotě od 80 do 150 °C, s výhodou 120 °C, za intenzivního míchání a současného odstraňování těkavých vedlejších produktů z reakční směsi, přičemž se na povrch reakční směsi výhodně uvádí proud dusíku, zbaveného kyslíku, a/nebo se tento proud nechá probublávat reakčním prostředím, až se získá kapalný produkt o viskozitě 0,7 až 0,95 Pa.s, s výhodou 0,8 až 0,9 Pa.s, aniž se vzniklá základní aktivní látka, tj. oxyalkylenglykolát měďnatý, izoluje od nadbytku nezreagovaného oxyalkylenglykolu obecného vzorce I, načež se v druhém stupni tento roztok základní aktivní látky ochladí na teplotu v rozmezí od 80 do 85 °C a přidá se k

němu elementární jód a/nebo jodid alkalického kovu, s výhodou jodid draselný, v množství ekvivalentním 3 až 5 gramatomů jódu, s výhodou 4 gramatomů, popřípadě se k roztoku základní aktivní látky v oxyalkylenglykolu obecného vzorce I, získanému v prvním reakčním stupni a zahřátému na teplotu výhodně 120 °C, přidá ještě chlorid hořečnatý a/nebo chlorid jiného kovu druhé skupiny periodické soustavy prvků v množství 0,05 až 0,5 molu, s výhodou 0,15 molu, a reakční směs se zahřívá až 1 hodinu při teplotě 120 °C, pak se ochladí na teplotu v rozmezí od 95 do 100 °C, přidá se jodid draselný nebo elementární jód nebo jodid alkalického kovu v množství ekvivalentním 0,8 až 1,2 gramatomu jódu s výhodou 1 gramatomu jódu, načež se reakce nechá probíhat za stálého míchání při teplotě 110 °C po 2 hodiny, a vzniklý dokonale homogenní produkt se ochladí na teplotu místnosti.