



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

205 422
(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita
(22) Prihlásené 21 06 78
(21) PV 4083-78

(51) Int. Cl.³ C 08 L 77/00

(40) Zverejnené 29 08 80
(45) Vydané 01 08 83

(75)

Autor vynálezu GALLOVIČ JÁN, Ing., POPRAD
KVARDA VLASTISLAV, Ing., KOŠICE
MIŠENDA PETER, prom.chem., SPIŠSKÁ NOVÁ VES

(54) Svetelne a tepelne stabilizované polyamidy

1

Vynález pojednáva o polyamidoch, zvlášť polyamide 6, so zvýšenou odolnosťou voči nepriaznivým účinkom svetla a tepla, pričom vypierateľnosť účinných zložiek je znížená. Je známe, že u výrobkov z polyamidov, zvlášť vlákna, ak sú vystavené účinkom tepla a svetla za prítomnosti kyslíka alebo vzduchu, dochádza k rýchlemu znižovaniu fyzikálno-mechanických vlastností, ako sú pevnosť, húževnatosť, elasticita a pod. K zníženiu nepriaznivých účinkov tepla, svetla, kyslíka a poveternostných vplyvov sa navrhlo pridávať k polyamidovým výrobkom rôzne anorganické a organické zlúčeniny medi a rôzne zlúčeniny antioxičného charakteru, zvlášť zlúčeniny medi.

Čs. patent 169 083 navrhuje zvýšiť odolnosť výrobkov z polyamidu, zvlášť vlákien, voči účinkom tepla a svetla pridaním $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ v množstve zodpovedajúcom 50 až 200 ppm Cu a 0,01 až 0,05 % hmotnostných 2 - merkaptobenzimidazolu a to vo forme voľnej alebo vo forme ich reakčného produktu. Uvedené zložky v danom zložení poskytujú polyamidovým výrobkom dostatočnú odolnosť voči nepriaznivým degradačným účinkom tepla, svetla a atmosférického kyslíka.

Podľa tohto vynálezu sa zistilo, že polyamidové výrobky, najmä vlákna, získavajú dostatočnú odolnosť voči účinkom tepla, svetla a atmosférického kyslíka aj pri použití iných solí medi v kombinácii s 2-merkaptobenzimidazolom. Jedná sa predovšetkým o síran

205 422

meďnatý, dusičnan meďnatý, octan meďnatý, alebo jodid meďný. Uvedené zlúčeniny medi a 2-merkaptobenzimidazol je potrebné pridávať v takom množstve, aby sa vytvorila stála komplexná zlúčenina. Ukázalo sa, že soli medi je najvhodnejšie použiť v množstve zodpovedajúcom 20 až 200 ppm Cu a 0,007 až 0,5 % hmotnostných 2 - merkaptobenzimidazolu na polyamid. Uvedené zlúčeniny vytvoria s 2 - merkaptobenzimidazolom veľmi stabilný komplex. Výhodou použitia rôznych solí medi je možnosť ich výberu z hľadiska momentálnej prístupnosti a hlavne ekonomiky výroby. Ďalej sme zistili, že zvýšenie odolnosti polyamidov voči svetelnej degradácii je možné zvýrazniť pridaním soli mangánu ako napríklad octan manganatý, stearat manganatý a iné, prípadne zlúčeniny mangánu a 2 - merkaptobenzimidazolu v množstve zodpovedajúcom 3 až 100 ppm mangánu. Týmto spôsobom sa dosiahne u vlákien v niektorých prípadoch zvýšenie odolnosti voči svetelnej degradácii až o 30 %, zvlášť v prípadoch kde bol použitý prebytok 2 - merkaptobenzimidazolu.

Uvedené stabilizačné zložky sa môžu pridávať v ktoromkoľvek štádiu výroby polyamidov, s výhodou pred polymerizáciou alebo do polyméru pred zvlákňovaním. Zlúčeniny medi, mangánu a 2 - merkaptobenzimidazolu je možné pridávať oddelene alebo vo forme ich reakčného produktu pripraveného vopred.

Reakčný produkt solí medi a 2 - merkaptobenzimidazolu sa získa buď ich priamou reakciou vo vhodných rozpúšťadlách, ako je napríklad etanol, acetón, dimetylformamid, benzén alebo polyamidotvorní látky, prípadne sa môže získať nepriamou cestou cez rôzne soli 2 - merkaptobenzimidazolu. V prípade použitia polyamidotvorných látok odpadá izolácia reakčného produktu.

Zlúčeninu dvojmoóného mangánu a 2 - merkaptobenzimidazolu je možné pripraviť iba nepriamou reakciou, napríklad cez rôzne soli 2 - merkaptobenzimidazolu. Túto zlúčeninu nie je možné pripraviť priamou reakciou oboch zložiek v polymerizačnom systéme ako v prípade meďnatého komplexu 2 - merkaptobenzimidazolu.

Vzhľadom na zamedzenie korózie technologických zariadení a vypiernateľnosti zlúčeniny medi z polyméru je nutné dbať na to, aby v reakčnom produkte nebol nadbytok medi.

Predmetom tohoto vynálezu sú svetelne a tepelne stabilizované polyamidy vyznačujúce sa tým, že pozostávajú z prídavku síranu meďnatého alebo octanu meďnatého alebo dusičnanu meďnatého, prípadne jodidu meďného v množstve zodpovedajúcom 20 až 200 ppm medi a prídavku soli dvojmoóného mangánu organických alebo anorganických kyselín v množstve zodpovedajúcom 3 až 100 ppm mangánu a 0,007 až 0,5 % hmotnostných 2 - merkaptobenzimidazolu na hmotnosť polyamidu. Uvedené zložky je možné pridať oddelene alebo vo forme ich reakčného produktu v ktoromkoľvek štádiu výroby polyamidov.

Príklad 1

Pred polymerizáciou sa pridá ku kaprolaktámu vedľa aktivátora polymerizácie a regulátora viskozity 0,009 % hmotnostných jodidu meďného, 0,2 % hmotnostných 2 - merkaptobenzimidazolu s oca 99,5 % hmotnostných účinnej zložky a octan manganáty v množstve zodpovedajúcom 45 ppm mangánu na hmotnosť polymerizačnej násady. Po prebehnutí procesu polymerizácie, zvlákňovania a dĺženia boli pripravené vlákna ožarované v Xenoteste počas 1200 hodín. Ďalšie vlákna boli tepelne namáhané v teplovzdušnom zariadení pri 177 °C po dobu 16 hodín.

Zbytková pevnosť stabilizovaných vlákien po ožarovaní v Xenoteste bola 90,6 % a po tepelnom namáhaní bola 69,1 %. Súčasne boli textované vlákna pripravené rovnakým technologickým postupom bez prídavku stabilizačného systému. Tieto vlákna po ožarovaní v Xenoteste mali zbytkovú pevnosť 14,2 % a po tepelnom namáhaní vykazovali 17,0 % zbytkovej pevnosti.

Príklad 2

Na polykaprolaktámový granulát sa nanesie v procese jeho sušenia pomocou kaprolaktámu ako nosiča dusičnan meďnatý trihydrát v množstve 0,03 % hmotnostných, 2 - merkaptobenzimidazol v množstve 0,4 % hmotnostných s oca 99,5 % účinnej zložky a stearát manganatý v množstve zodpovedajúcom 60 ppm mangánu na hmotnosť polykaprolaktámu.

Odolnosť vlákien voči účinkom svetla a tepla bola stanovená ako v príklade 1. Vyjadrená v % zbytkovej pevnosti bola 89,9 % a 89,7 %. Vlákna bez prídavku stabilizátorov mali zbytkovú pevnosť po ožarovaní v Xenoteste 16,6 % a po tepelnom namáhaní 22,9 %.

Príklad 3

Najprv bola pripravená komplexná zlúčenina octanu meďnatého a 2 - merkaptobenzimidazolu v etanole ako rozpúšťadle v molárnom pomere 1 : 2. Po izolovaní a vysušení vzniknutej komplexnej zlúčeniny táto bola nanesená na polykaprolaktámový granulát tak, aby konečný obsah medi vo vlákne bol 150 ppm. Súčasne bol na polykaprolaktámový granulát nanesený síran manganatý v množstve zodpovedajúcom 10 ppm mangánu na hmotnosť polykaprolaktámu. Pripravené vlákna boli vystavené svetelnému a tepelnému namáhaniu ako v príklade 1.

Zbytková pevnosť vlákien po svetelnom a tepelnom namáhaní bola 91,9 % a 92,1 %.

205 422

Příklad 4

Bola pripravená komplexná zlúčenina síranu meďnatého a 2 - merkaptobenzimidazolu v molárnom pomere 1 : 2. Ako rozpúšťadlo sa použilo kaprolaktámu, z toho dôvodu nebolo potrebné komplexnú zlúčeninu izolovať. Vzniknutý reakčný produkt sa pridal pred polymerizáciou do polymerizačnej násady vedľa aktivátora polymerizácie a regulátora viskozity v takom množstve, aby konečný obsah medi v polyméri bol 80 ppm. Ďalej sa pridal manganatý komplex 2 - merkaptobenzimidazolu v množstve zodpovedajúcom 15 ppm mangánu na hmotnosť polymerizačnej násady. Z polyméru boli pripravené vlákna, ktoré boli vystavené svetelnému a tepelnému namáhaniu ako v príklade 1.

Zbytková pevnosť vlákien po svetelnom a tepelnom namáhaní bola 93,0 % a 91,9 %.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Svetelne a tepelne stabilizované polyamidy, vznačujúce sa tým, že pozostávajú z polyamidu a prídavku síranu meďnatého alebo octanu meďnatého alebo dusičnanu meďnatého alebo jodidu meďnatého v množstve zodpovedajúcom 20 až 200 ppm medi a manganatej soli anorganickej alebo organickej kyseliny v množstve zodpovedajúcom 3 až 100 ppm mangánu a 0,007 až 0,5 % hmotnostných 2 - merkaptobenzimidazolu a to vo forme voľnej alebo vo forme ich reakčného produktu.