



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

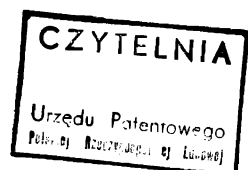
Zgłoszono: 13.04.77 (P. 197411)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 23.10.78

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1980

Int. Cl.² C08K 5/05
C08L 77/02



Twórcy wynalazku: Zbigniew Jerzy Płonka, Alicja Jaszczak, Bronisław Fryc, Jan Tomczyk, Stefan Waldemar Kirkor

Uprawniony z patentu: Zakłady Włókien Chemicznych „Chemitex-Stilon”, Gorzów Wlkp. (Polska)

**Ciekły, termostabilny środek przeciwstarzeniowy i sposób
wytwarzania ciekłego termostabilnego środka
przeciwstarzeniowego**

1

Przedmiotem wynalazku jest ciekły, termostabilny środek przeciwstarzeniowy, zwiększający odporność kształtowanych wyrobów polikaproamidowych na długotrwałe działanie podwyższonych temperatur i promieniowania ultrafioletowego przy dostępie tlenu atmosferycznego oraz sposób jego wytwarzania.

Wielkocząsteczkowy poli-ε-kaproamid, zawierający dodatki środka przeciwstarzeniowego według wynalazku można kształtować lub formować ze stopu znanymi technikami, otrzymując elementy maszyn, włókna, folie, laminaty i kształtki techniczne lub inne artykuły kształtowane złączeniem zbrojowych, charakteryzujących się ulepszonymi właściwościami eksploatacyjnymi i przedłużonym czasem użytkowania.

Kształtowane wyroby poliamidowe jak włókna, folie i kształtki techniczne wytwarzane z liniowego, wielkocząsteczkowego poli-ε-kaproamidu lub z innych poliamidów alifatycznych, charakteryzują się niedostateczną termostabilnością i światłostabilnością, to jest niską odpornością na działanie czynników destrukcji chemicznej pod wpływem działania tlenu atmosferycznego w podwyższonych temperaturach i promieniowania nadfioletowego, skutkiem czego ulegają one procesom przedwczesnego starzenia się i niszczenia w warunkach użytkowania.

Dla poprawy użytkowych własności i przedłużenia czasu eksploatacji kształtowanych, technicz-

2

nych poliamidowych wyrobów rekomendowane są chemiczne środki przeciwstarzeniowe, a zwłaszcza zespolone związki miedzi, zawierające kationy Cu^{2+} . Tego rodzaju preparaty, przeznaczone do termostabilizowania i światłostabilizowania wyrobów poliamidowych w masie, otrzymuje się w wyniku reakcji hydratowanych związków miedzi z organicznymi molekułami lub jonami zawierającymi jeden lub kilka atomów tlenu, i/lub azotu i/lub siarki.

I tak, zgodnie z opisami patentowymi Japonii nr 7.697/73, 7.698/73, 7.700/73, 20.017/73 i Wielkiej Brytanii nr 1.297.538 poddaje się reakcji Cu_2Cl_2 lub CuCl_2 z dwuaminami aromatycznymi, lub według opisów patentowych Japonii nr 8.737/73 i 48-7.858/73 działa się na związki heterocykliczne, zawierające struktury benzimidazolu, benzotiazolu, 2-merkaptobenzimidazolu, 2-merkaptobenzotiazolu chlorkiem lub jodkiem miedziowym, ewentualnie mieszaninami KJiCu_2J_2 , lub KJiCuCl_2 , uzyskując w wyniku odpowiednie produkty, o postaci krystalicznych błękitnych proszków, (porównaj również Koroleva V.R., i inni, Chimičeskie volokna, 1976, Nr 3,22).

Na podobnej zasadzie, według opisu patentowego Japonii nr 28.661/74 wytwarza się również kompleksy miedziowe z 8-merkaptochinoliną lub z jej chlorowcowymi pochodnymi. Znane według opisów patentowych Związku Socjalistycznych Republik Radzieckich nr 170.672 i 235.906 oraz Japonii nr

9.750/72 wielkocząsteczkowe termostabilizatory, o postaci zielonkawo-błękitnych proszków, uzyskuje się w wyniku reakcji octanu miedziowego z łańcuchowymi kopolimerami zawierającymi wolne grupy —COOH , otrzymanymi przez kopolimeryzację etyleny z kwasem maleinowym, oraz kwasów akrylowego lub metakrylowego z ich estrami metylowymi. Podobnie przez reakcję octanu lub chlorku miedziowego ze związkami makroheterocyklicznymi zawierającymi fragmenty izoindolu lub naftoizoidolu, z tiadiazoloizoidolem, z tiadiazoloizoidofenylem, z 2-merkapt-3-iminometylo-benzo-[b]-tiofenem, z N,N' bis-/2-merkapt-3-benzo-[b]-tenylideno/-etylenodwuamina, lub z 2-merkapt-3-benzo-[b]-tiofeno-aldehydem uzyskuje się odpowiednie związki kompleksowe typu ftalocyjanin Cu w postaci brunatno-czarnych proszków (porównaj: Opisy patentowe Związku Socjalistycznych Republiki Radzieckich nr nr 246.834; 263.136; 322.349, Smirnov R. P., Izvestia Vysšich Učebnych Zavedenij SSSR, Chimiija i chimičeskaja tehnologija, 1964, 17,118; 1967, t. 10,1262, Borodkin V. D., Žurnal Obščej Chimiij, 1960, t. 30, 1547). Niedogodnością wspomnianych sposobów otrzymywania stałych termo-swiatłostabilizatorów na podstawie kompleksowych związków miedzi jest ich wielostadiowość i złożoność realizacji przemysłowej z wykorzystaniem trudno dostępnych i kosztownych substratów — półproduktów organicznych oraz wyspecjalizowanej aparatury, jak również stosunkowo małą powtarzalność procesów syntezy, a co za tym idzie niezadowalającą wydajność i jakość produktów użytecznych.

Technologiczne trudności stosowania wyszczególnionych inhibitorów do stabilizowania wyrobów poliamidowych polegają na tym, że w redukującym środowisku polimerizującego kaprolaktamu, o temperaturze 270°C, lub w kontakcie ze stopem poliamidowym, o temp. 290—305°C/ ulegają one chemicznemu rozkładowi z utworzeniem zolu miedzi lub tlenku miedzi, stanowiących źródło trudnych do usunięcia aglomeratów, pogarszających własności przerobowe poliamidu oraz zabarwiających polimer i wyroby poliamidowe na niepożądany kolor. Również liczne organiczne pochodne miedzi i ich kompozycje z innymi substancjami, np. ze związkami jodu, wywierają ujemny niekontrolowany wpływ na kinetykę procesu hydrolitycznej polimerizacji kaprolaktamu, co utrudnia uzyskanie włóknotwórczego poli-ε-kaproamidu o założonym ciężarze cząsteczkowym. W stadium ekstrakcji związków małych cząsteczkowych z surowego granulatu poliamidowego, za pomocą gorącej wody, następuje częściowo wyługowanie stabilizatorów miedziowych, czego następstwem jest strata stabilizatora i obniżenie efektu przeciwstarzeniowego w odniesieniu do wyrobów poliamidowych.

Dla uniknięcia powyższych trudności, w známym opisie patentowym Francji nr 2.300.782, opracowano termostabilizatory poliamidów, które stanowią wieloskładnikowe układy zawierające

a) halogenek metalu alkalicznego lub ziem alkalicznych, zwłaszcza jodek potasowy

b) sól organiczną lub mineralną miedzi, zwłaszcza stearynian miedziowy lub jodek miedziowy

c) alkohol dwuwodorotlenowy rozgałęziony zawierający 3—20 atomów węgla, o ogólnym wzorze $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}_2$, w którym grupy hydroksylowe są rozmieszczone zawsze w pozycji α—γ na atomach węgla tworzących łańcuch węglowodorowy, zwłaszcza dwumetylo-2,2-propanodiol-1,3, lub etylo-2-heksanodiol-1,3. Tego rodzaju układy przeciwstarzeniowe otrzymuje się na przykład przez stapianie dwumetylo-2,2-propanodiolu-1,3 ze stearynianem miedziowym w temperaturze 150°C, po czym do uzyskanego stopu wprowadza się jodek potasowy mieszając układ przez 15 minut, i uzyskując produkt o postaci masy, która po ostygnięciu stanowi ciało stałe, poddawane dalej ewentualnemu rozdrabnianiu, np. do postaci łusek lub proszku. Trudność stosowania tych ostatnich układów przeciwstarzeniowych polega na tym, że pudrowanie granulatu poliamidowego lub mieszanie stopu poliamidowego ze stałym lub stopionym stabilizatorem wymaga użycia specjalnych pośrednich urządzeń mieszających, jak wylączarki ślimakowe, ugniatarki lub ekstrudery, co w konsekwencji poważnie komplikuje i podraża produkcję termostabilizowanych kształtowanych wyrobów poliamidowych, eliminując w zasadzie możliwość zastosowania tego sposobu do produkcji włókien poliamidowych.

Wynalazek rozwiązuje zagadnienie otrzymywania skutecznych, ciekłych termo-swiatłostabilizatorów dla poliamidów na podstawie związków miedzi, charakteryzujących się ponadto podwyższoną trwałością termochemiczną w kontakcie ze stopionym poli-ε-kaproamidem w zakresie temperatur 270—305°C i dzięki temu dających się stosować w postaci roztworów lub koncentratów na zasadzie powlekania granulatu poliamidowego, mieszania ze stopem lub iniekcji do stopu poliamidowego. Nowy środek przeciwstarzeniowy dla syntetycznych liniowych poliamidów, zwłaszcza dla wyrobów kształtowanych z wielkocząsteczkowego poli-ε-kaproamidu, stanowi układ zawierający substancję czynną podstawową, obojętny ciekły nośnik i substancję czynną dodatkową o synergicznym i inhibującym działaniu w odniesieniu do substancji czynnej podstawowej.

Zgodnie z istotą niniejszego wynalazku, cechą przedmiotowego środka przeciwstarzeniowego jest to, że jako substancję czynną podstawową zawiera on zawsze co najmniej oksyalkilenoglikolani miedziowy o wzorze 1, to jest produkt reakcji chlorku miedziowego z dwukrotną molowo ilością glikolu oksyalkilenowego o wzorze 2, w którym symbol R oznacza atom wodoru i/lub grupę metylową a symbol n oznacza liczbę całkowitą o wartości 1—15, jako substancję czynną dodatkową zawsze zawiera jod elementarny i/lub jodek metalu alkalicznego, a zwłaszcza jodek potasowy, jak również może korzystnie zawierać chlorek metalu grupy II układu okresowego pierwiastków, zwłaszcza chlorek magnezowy oraz jako obojętny ciekły nośnik środek zawiera glikol oksyalkilenowy o wzorze 2, w którym symbole R i n mają wyżej określone znaczenia.

Zgodnie z alternatywnym rozwiązaniem wg wynalazku środek przeciwstarzeniowy stanowią kompozycje zawierające, jako substancje czynne podstawowe, produkty reakcji chlorku miedziowego z glikolem dwuetylenowym, z glikolem trójetylenowym, z glikolem dwupropylenowym, z glikolem polietylenowym o stopniu polimeryzacji n od 3 do 15 i o średnim ciężarze cząsteczkowym w zakresie 200—750, lub z glikolem polipropylenowym o stopniu polimeryzacji n od 3 do 15 i średnim ciężarze cząsteczkowym 250—950, przy czym poszczególne produkty reakcji roztworzone są w nadmiarze odpowiadających sobie glikoli oksyalkilenowych o wzorze 2, to jest w glikolu dwuetylenowym, albo w glikolu trójetylenowym, albo w glikolu dwupropylenowym, albo w glikolu polietylenowym o liczbie n równej 3—15, albo w glikolu polipropylenowym o liczbie n równej 3—15.

Poszczególne alternatywne środki przeciwstarzeniowe zawsze zawierają substancje czynne dodatkowe co najmniej takie jak jod elementarny, i/lub mineralnie związki jodu, na przykład jodki litu, sodu a zwłaszcza jodek potasowy, które to substancje spełniają rolę synergistów w stosunku do podstawowego związku czynnego, potęgując skuteczność jego przeciwstarzeniowego działania w odniesieniu do kształtowanych wyrobów poliamidowych oraz spełniają rolę inhibitorów, skutecznie hamujących termochemiczny rozkład substancji czynnej podstawowej środka przeciwstarzeniowego podczas długotrwałego kontaktu ze stopem poliamidowym w zakresie temperatur 300—350°C.

Poszczególne alternatywne środki przeciwstarzeniowe są lepкими, płynnymi i/lub półpłynnymi syropowatymi w temperaturze 25°C cieczami, koloru brązowego, w których stosunek sumy ciężarów związku czynnego podstawowego, w przeliczeniu na zawartość jonu miedziowego, i związku czynnego dodatkowego, w przeliczeniu na jod, do ciężaru nośnika zmieniający się wewnątrz zakresu od 1:0,15 do 1:15, korzystnie od 1:0,5 do 1:2, a stosunek ciężaru związku czynnego podstawowego, w przeliczeniu na zawartość jonu miedzi, do ciężaru związku czynnego dodatkowego, w przeliczeniu na jod, zmieniający się wewnątrz zakresu od 1:2 do 1:11, korzystnie od 1:6 do 1:8. Alternatywne rozwiązania środka przeciwstarzeniowego mogą korzystnie zawierać także jako substancje czynne dodatkowe, związki z grupy chlorków metali II grupy układu okresowego pierwiastków, jak wapnia, strontu, baru, a zwłaszcza chlorek magnezowy.

Cechą alternatywnych rozwiązań środka przeciwstarzeniowego jest to, że spełniają one warunki graniczne, według których stosunek sumy ciężarów związku czynnego podstawowego, w przeliczeniu na miedź plus związku czynnego dodatkowego, w przeliczeniu na jod plus związku czynnego dodatkowego, w przeliczeniu na magnez do ciężaru nośnika zmieniający się wewnątrz zakresu od 1:0,40 do 1:26, najlepiej 1:1,5; stosunek ciężaru związku czynnego podstawowego, w przeliczeniu na miedź do związku czynnego dodatkowego, w przeliczeniu na jod do związku czynnego dodatkowego, w przeliczeniu na magnez, to jest stosunek cięż-

zarów atomów $Cu:J:Mg$ zmieniający się wewnątrz zakresu od 1:1,6:0,05 do 1:2,4:0,20, najlepiej w zakresie jak 1:2:0,065, a stosunek sumy ciężarów związku czynnego podstawowego, w przeliczeniu na miedź plus związku czynnego dodatkowego, w przeliczeniu na jod do ciężaru związku czynnego dodatkowego, w przeliczeniu na magnez, to jest stosunek ciężarów atomów $(Cu+J):Mg$ zmieniający się wewnątrz zakresu jak od 1:0,015 do 1:0,055, najlepiej 1:0,02.

Przy zastosowaniu wyszczególnionych alternatywnych rozwiązań środka przeciwstarzeniowego, zawierających chlorki metali II grupy układu okresowego, a zwłaszcza zawierających chlorek magnezowy, osiąga się bardzo wysoką termostabilność poliamidowych wyrobów kształtowanych i doskonałą stabilność termochemiczną substancji czynnej podstawowej środka, nawet przy znacznie obniżonej zawartości jodu i/lub jodków metali alkalicznych zwłaszcza jodku potasowego w kompozycji oraz optymalną płynność środka przeciwstarzeniowego, co znacznie obniża koszty wytwarzania i stosowania go w produkcji termostabilizowanych wyrobów poliamidowych.

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest również sposób wytwarzania przedmiotowego środka przeciwstarzeniowego zwłaszcza w postaci ciekłych roztworów i/lub koncentratów.

Zgodnie z istotą wynalazku, w pierwszym stadium sposobu, substancję czynną podstawową środka przeciwstarzeniowego otrzymuje się poddając reakcji jeden mol chlorku miedziowego $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ z 3 do 5-krotną molowo ilością glikolu oksyalkilenowego o wzorze 2, w którym symbol R oznacza atom wodoru lub grupę metylową, a symbol n oznacza liczby całkowite 1—15. Reakcję pomiędzy substratami prowadzi się w temperaturach od 80° do 150°C zależnie od reaktywności poszczególnych glikoli oksyalkilenowych, najkorzystniej w temperaturze 120°C, przez okres 0,5—5 godzin, korzystnie w czasie 2 godzin, mieszając reagenty za pomocą szybkoobrotowego mieszadła mechanicznego z jednoczesnym odprowadzeniem lotnych produktów ubocznych, głównie chlorowodoru i wody, korzystnie za pomocą strumienia azotu przepuszczanego nad powierzchnią i/lub barbotowanego przez warstwę reagującego układu.

Reakcję pomiędzy substratami prowadzi się zasadniczo tak długo, aż uzyskany ciekły produkt reakcji wykazuje lepkość w zakresie od 700 do 950 cPoise, najkorzystniej 800—900 cPoise, zmierzona w temperaturze 20°C, bez wyodrębniania otrzymanej substancji czynnej podstawowej z nadmiaru glikolu oksyalkilenowego.

W drugim stadium sposobu, wyżej uzyskany roztwór substancji czynnej podstawowej w glikolu o wzorze 2, oziębia się do temperatury w zakresie 80—85°C i wprowadza się doń jod elementarny i/lub jodek metalu alkalicznego, a zwłaszcza jodek potasowy, w ilościach równoważnych 3—5, korzystnie 4 gramoatomom jodu, i prowadzi się dalej reakcję pomiędzy substratami w temperaturze 110°C w czasie do 2 godzin, przy ciągłym mieszaniu układu reakcyjnego za pomocą szybkoobrotowego mieszadła mechanicznego, aż do uzyskania całko-

wicie homogenicznego, ciekłego produktu i w końcu produkt oziębia się do temperatury otoczenia.

Cecha sposobu wytwarzania udoskonalonych odmian przedmiotowego środka przeciwstarzeniowego polega na tym, że do uzyskanego w pierwszym stadium sposobu roztworu substancji czynnej podstawowej w glikolu oksyalkilenowym o wzorze 2, uprzednio podgrzanego do temperatury korzystnie 120°C, wprowadza się 0,05—0,5, korzystnie 0,15 mola chlorku magnezowego, i/lub innego chlorku metalu II grupy układu okresowego, i układ reakcyjny ogrzewa się w czasie do 1 godziny, podtrzymując korzystnie temperaturę układu w zakresie 120°C, po czym układ reakcyjny oziębia się do temperatur 95—100°C i wprowadza się doń jodek potasowy, lub jod ewentualnie jodek metalu alkalicznego, w ilościach równoważnych 0,8—1,2, korzystnie 1 gramoatomowi jodu, i prowadzi się dalej reakcję pomiędzy reagentami w czasie do 2 godzin, korzystnie w temp. 110°C stosując ciągle mieszanie układu i w końcu uzyskany produkt oziębia się do temperatury 20°C.

Środek przeciwstarzeniowy według wynalazku stwarza szereg nieoczekiwanych korzyści praktycznych. Przede wszystkim opracowany sposób jego wytwarzania eliminuje wszystkie pracochłonne operacje jednostkowe, występujące podczas syntezy znanych stałych środków przeciwstarzeniowych na podstawie kompleksowych związków miedzi oraz nie wymaga stosowania kosztownych surowców chemicznych ani skomplikowanej aparatury.

Dzięki ciekłej postaci, środek daje się łatwo nanosić przez natrysk na powierzchnię granulatu poliamidowego w postaci cienkiego filmu, np. w końcowym etapie suszenia granulatu, np. w obrotowej suszarce z powleczonemu granulatu formuje się dalej kształtowane wyroby syntetyczne znanymi metodami ekstrudycji z termostopu.

Środek może być także wprowadzany wprost do stopu poliamidowego na zasadzie iniekcji w głowicy wylączarki co znacznie upraszcza technologię jego stosowania.

Kształtowane wyroby poliamidowe, zwłaszcza z wielkokształteczkowego poli-ε-kaproamidu, stabilizowane dodatkami 0,05—0,5% wagowo poszczególnych alternatywnych rozwiązań środka przeciwstarzeniowego według wynalazku, są praktycznie bezbarwne i odznaczają się bardzo wysoką odpornością na długotrwałe działanie czynników termoutleniających w temperaturach rzędu 180—200°C, czynników zmęczeniowych i promieniowania nadfioletowego.

Niżej podane przykłady ilustrują istotę i sposób według wynalazku, nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. W szklanym reaktorze o pojemności 30 l, zaopatrzonym we właz załadowczy, mieszadło mechaniczne propelerowe z napędem, chłodnicę zwrotną, termometr i króciec doprowadzenia azotu oraz połączonym poprzez chłodnicę z płuczką gazową, umieszczono 17340 g glikolu trójetylenowego i podgrzano go do temperatury 80°C, stosując jednocześnie mechaniczne mieszanie i ciągły przepływ odtlenionego azotu nad lustrem cieczy.

Następnie do glikolu wprowadzono 6500 gramów uwodnionego chlorku miedziowego $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,

po czym reagenty podgrzano do temperatury 120°C, stale je mieszając. Wydzielające się produkty gazowe i azot odprowadzano w reaktora i wprowadzano je do płuczki gazowej, wypełnionej wodnym 0,1 N roztworem wodorotlenku sodowego w którym absorbowano HCl.

Stosując ciągle mieszanie w reaktorze i przepływ azotu nad lustrem cieczy, ogrzewano reagujący układ reagentów w temperaturze 120°C w czasie 2 godzin, aż do uzyskania ciekłego, jednorodnego produktu, wykazującego lepkość 800 cP, zmierzoną w temperaturze 20°C, po czym zawartość reaktora oziębiano do temperatury otoczenia.

Otrzymany produkt reakcji stanowi klarowną ciecz, koloru ciemnozielonego i wykazuje: gęstość 1,330 g/cm³ zmierzoną w temperaturze 20°C lepkość 800 cP zmierzoną w temperaturze 20°C zawartość jonu miedziowego 10,5% wagowo w odniesieniu do całego produktu.

Przykład II. W reaktorze szklanym jak w przykładzie I, umieszczono 11560 gramów glikolu trójetylenowego i podgrzano go do temperatury 80°C przy ciągłym przepływie odtlenionego azotu nad lustrem cieczy.

Następnie do glikolu wprowadzono 3250 gramów uwodnionego chlorku miedziowego $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, po czym reagenty podgrzano do temperatury 120°C, stale je mieszając. Uchodzące gazy odprowadzano do kolby i absorbowano je w płuczce zawierającej wodny 0,1 N roztwór wodorotlenku sodowego. Stosując mieszanie i przepływ azotu nad lustrem cieczy, utrzymywano reagujący układ w czasie 2 godzin w temperaturze 120°C.

Po uzyskaniu ciekłego produktu jednorodnego, wykazującego lepkość 800 cP zmierzoną w temperaturze 20°C, uzyskany ciekły produkt oziębiono do temperatury 95°C i wprowadzono do niego 12000 gramów krystalicznego jodku potasowego. Reagenty mieszano w temperaturze 110°C aż do momentu całkowitego roztworzenia się jodku potasowego i w końcu zawartość reaktora oziębiono do temperatury 20°C.

Otrzymany produkt reakcji stanowi ciecz, koloru zielonkawo-brunatnego i wykazuje gęstość 1,71 g/cm³ w temperaturze 20°C, lepkość 900 cP zmierzoną w temperaturze 20°C, zawartość jonu miedziowego 4,6% wagowo, zawartość jonu jodkowego 35% wagowo w odniesieniu do całego produktu.

Przykład III. W reaktorze szklanym jak w przykładzie I, umieszczono 11560 g glikolu trójetylenowego i podgrzano go do temperatury 80°C przy ciągłym mieszaniu i przepływie odtlenionego azotu nad lustrem cieczy.

Następnie do glikolu wprowadzono 3250 gramów uwodnionego chlorku miedziowego $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, po czym reagenty podgrzano do temperatury 120°C stale je mieszając. Uchodzące gazy odprowadzano z reaktora i absorbowano je w płuczce zawierającej wodny 0,1 N roztwór wodorotlenku sodowego.

Stosując mieszanie i przepływ azotu nad lustrem cieczy utrzymywano reagujący układ w czasie 2 godzin w temperaturze 120°C. Po uzyskaniu ciekłego produktu jednorodnego wykazującego lepkość 800 cP zmierzoną w temperaturze 20°C, do

reaktora wprowadzono 1305 gramów uwodnionego chlorku magnezowego $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Stosując mieszanie i ciągiły przepływ azotu nad lustrem cieczy utrzymywano reagujący układ w czasie 1 godziny w temperaturze $120^\circ C$, tj. do momentu całkowitego roztworzenia się chlorku magnezowego.

Następnie zawartość reaktora oziębiono do temperatury $95^\circ C$ i wprowadzono 3195 gramów jodku potasowego. Reagenty mieszano w temperaturze $110^\circ C$ aż do momentu całkowitego roztworzenia się jodku potasowego i w końcu zawartość reaktora oziębiono do temperatury $20^\circ C$.

Otrzymany produkt stanowi ciecz koloru brązowego i wykazuje: gęstość $1,550 \text{ g/cm}^3$ zmierzona w temperaturze $20^\circ C$, lepkość 870 cP zmierzona w temperaturze $20^\circ C$, zawartość jonu miedziowego $6,7\text{--}6,8\%$ wagowo, zawartość jonu magnezowego $0,41\%$ wagowo, zawartość jonu jodowego $13,5\text{--}13,6\%$ wagowo.

Zastrzeżenia patentowe

1. Ciekły, termostabilny środek przeciwstarzeniowy, zwłaszcza środek zwiększający odporność kształtowanych wyrobów polikaproamidowych na długotrwałe działanie podwyższonych temperatur i promieniowania ultrafioletowego przy dostępie tlenu atmosferycznego, zawierający sól miedziową, halogenek metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych i dwuwodorotlenowy rozgałęziony alkohol, zawierający nie mniej jak 3 atomy węgla, w którym grupy hydroksylowe nie są umieszczone w pozycjach 1, 3 — przy atomach węgla, tworzących łańcuch węglowodorowy, **znamienny tym**, że składa się z substancji czynnych i obojętnego, ciekłego nośnika, przy czym jako substancję czynną podstawową zawiera co najmniej oksyalkilenoglikolan miedziowy o wzorze 1, jako substancję czynną dodatkową zawsze zawiera jod elementarny i/lub jodek metalu alkalicznego, a zwłaszcza jodek potasowy, jak również chlorek metalu II grupy układu okresowego pierwiastków, zwłaszcza chlorek magnezowy oraz jako obojętny ciekły nośnik glikol oksyalkilenowy o wzorze 2, przy czym we wzorach 1 i 2 symbol R oznacza atom wodoru lub grupę metylową, a n oznacza liczbę całkowitą 1—15.

2. Ciekły, termostabilny środek przeciwstarzeniowy według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną podstawową zawiera związek o wzorze 1 stanowiący pochodną glikolu dwuetylenowego albo z glikolu trójetylenowego albo glikolu dwupropylenowego albo glikolu polietylenowego o stopniu polimeryzacji n od 3 do 15, lub glikolu polipropylenowego o stopniu polimeryzacji n od 3 do 15 i jako obojętny ciekły nośnik zawiera alternatywnie glikol dwuetylenowy, albo glikol trójetylenowy, albo glikol dwupropylenowy, albo glikol polietylenowy o stopniu polimeryzacji n równym 3 do 15, ewentualnie glikol polipropylenowy o stopniu polimeryzacji n od 3 do 15, przy czym poszczególne substancje czynne podstawowe roztworzone są w odpowiadających sobie glikolach oksyalkilenowych o ogólnym wzorze 2.

3. Ciekły, termostabilny środek przeciwstarzeniowy według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera

jodek potasu jako związek czynny dodatkowy, przy czym stosunek sumy ciężarów związku czynnego podstawowego, w przeliczeniu na równoważnik miedzi, plus związku czynnego dodatkowego, w przeliczeniu na równoważnik jodu, do ciężaru nośnika w całym środku przeciwstarzeniowym, zawarty jest w zakresie od $1:0,15$ do $1:15$, korzystnie od $1:0,5$ do $1:2$, a stosunek ciężaru związku czynnego podstawowego, w przeliczeniu na równoważnik miedzi, do ciężaru związku czynnego dodatkowego, w przeliczeniu na równoważnik jodu, zawarty jest w zakresie od $1:2$ do $1:11$, korzystnie od $1:6$ do $1:8$.

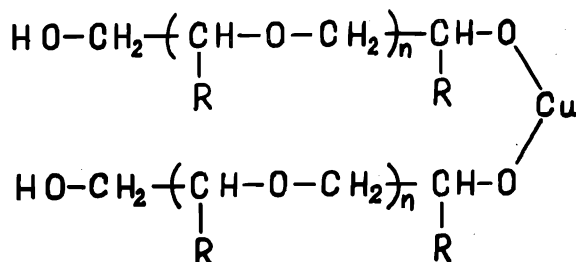
4. Ciekły, termostabilny środek przeciwstarzeniowy według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera jodek potasowy i chlorek magnezowy jako związki czynne dodatkowe, przy czym spełnione są warunki graniczne, według których stosunek sumy ciężarów związku czynnego podstawowego, w przeliczeniu na równoważnik miedzi, plus związku czynnego dodatkowego, w przeliczeniu na równoważnik jodu, plus związku czynnego dodatkowego, w przeliczeniu na równoważnik magnezu, do ciężaru nośnika zawarty jest w zakresie od $1:0,40$ do $1:26$, najlepiej $1:1,5$, stosunek ciężaru związku czynnego podstawowego, w przeliczeniu na równoważnik miedzi, do związku czynnego dodatkowego, w przeliczeniu na równoważnik jodu, do związku czynnego dodatkowego, w przeliczeniu na równoważnik magnezu, to jest stosunek ciężarów atomów $Cu:J:Mg$ zawarty jest wewnątrz zakresu od $1:1,6:0,05$ do $1:2,4:0,20$, korzystnie w zakresie jak $1:2:0,065$, a stosunek sumy ciężarów związku czynnego podstawowego, w przeliczeniu na równoważnik miedzi, plus związku czynnego dodatkowego, w przeliczeniu na równoważnik jodu, do ciężaru związku czynnego dodatkowego, w przeliczeniu na równoważnik magnezu, to jest stosunek sumy ciężarów atomów $Cu+J$ do ciężaru Mg , zawarty jest wewnątrz zakresu od $1:0,015$ do $1:0,055$, korzystnie $1:0,022$.

5. Sposób wytwarzania ciekłego, termostabilnego środka przeciwstarzeniowego, zwłaszcza w postaci ciekłych roztworów lub koncentratów, **znamienny tym**, że 1 mol chlorku miedziowego $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ poddaje się reakcji 3 do 5 krotną molowo ilością glikolu oksyalkilenowego o wzorze ogólnym 2, w którym symbol R oznacza atom wodoru lub rodnik metylowy, a symbol n oznacza liczby całkowite 1—15, ogrzewając substraty w temperaturach od 80° do $150^\circ C$, najkorzystniej w temperaturze $120^\circ C$, w czasie $0,5\text{--}5$ godzin, korzystnie przez dwie godziny, mieszając reagenty z jednoczesnym odprowadzeniem lotnych produktów ubocznych z układu reakcyjnego, korzystnie za pomocą strumienia odtlenionego azotu przepuszczonego nad powierzchnią i/lub barbotowanego przez warstwę reagującego układu, aż do uzyskania ciekłego produktu, którego lepkość zmierzona w temperaturze $20^\circ C$ wyniesie od 700 do 950 cPoise, najkorzystniej 800—900 cPoise, bez wyodrębniania utworzonej substancji czynnej podstawowej z nadmiaru nieprzekształconego glikolu o wzorze 2, po czym w drugim stadium procesu, wyżej uzyskany roztwór substancji czynnej podstawowej oziębia się do temperatury w zakresie $80\text{--}85^\circ C$ i wprowadza się do

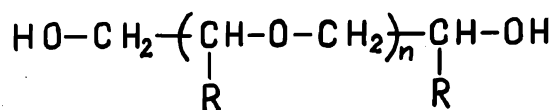
jod elementarny i/lub jodek metalu alkalicznego, a zwłaszcza jodek potasowy, w ilościach równoważnych od 3 do 5, korzystnie 4 gramoatomy jodu, i prowadzi się dalej reakcję pomiędzy substratami w temperaturze 110°C w czasie do 2 godzin, przy ciągłym mieszaniu układu reakcyjnego, aż do uzyskania homogenicznego, ciekłego produktu i w końcu produkt oziębia się do temperatury otoczenia.

6. Sposób wytwarzania ciekłego, termostabilnego środka przeciwstarzeniowego według zastrz. 5, **znamienny tym**, że do uzyskanego w pierwszym stadium sposobu roztworu substancji czynnej podstawowej w glikolu oksyalkilenowym o wzorze 2, uprzednio podgrzanego korzystnie do temperatury

120°C, wprowadza się 0,05—0,5, korzystnie 0,15 mola chlorku magnezowego, i/lub chlorku innego metalu II grupy układu okresowego, i układ reakcyjny ogrzewa się w czasie do jednej godziny w temperaturze 120°C, po czym układ oziębia się do temperatur w zakresie 95—100°C i wprowadza się doń jodek potasowy, lub jod elementarny lub jodek metalu alkalicznego, w ilościach równoważnych 0,8—1,2, korzystnie 1 gramoatomowi jodu, i prowadzi się dalej reakcję pomiędzy reagentami w czasie do 2 godzin, korzystnie w temperaturze 110°C, stosując ciągle mieszanie układu i w końcu utworzony, całkowicie homogeniczny produkt oziębia się do temperatury otoczenia.



Wzór 1



Wzór 2