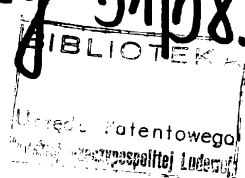


Opublikowano dnia 30 czerwca 1962 r.



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 45810

Kl. ~~39 b, 22/04~~39 b⁵, 51/58

VEB Filmfabrik Agfa Wolfen

Wolfen, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób zapobiegania kruchości liniowych wysokich polimerów z grupami amidowymi w łańcuchu

Patent trwa od dnia 23 września 1959 r.

Pierwszeństwo: 25 lipca 1959 r. (Niemiecka Republika Demokratyczna).

Znane jest dodawanie stabilizatorów w celu zapobiegania albo zmniejszania kruchości wyrobów z liniowych wysokich polimerów z grupami amidowymi w łańcuchu, jak poliamidów i poliuretanów. Kruchość ta spowodowana jest wpływem podwyższonej temperatury, promieni świetlnych i czynników atmosferycznych. Jako stabilizatory stosuje się organiczne policykliczne aminy, miedź, związki miedzi, karbazole i pewne sole bromu i jodu. Także pochodne benzo-fenonu, zwłaszcza 4-alkoksy-2-hydroksybenzo-fenony są ogólnie znanymi stabilizatorami tych polimerów. Tego rodzaju substancje dają najlepsze efekty przy takich poliamidach, które wytwarza się tylko z jednej składowej, np. z ε-kaprolaktamu, adypinianu i sebacynianu sześciometylenodwuaminy albo soli sześciometylenodwuaminy z kwasem undekanodwukarbo-ksylowym.

Ze względu na wysokie temperatury konden-

sacji, które np. przy wytwarzaniu poliamidów są konieczne, stabilizatory te dodaje się najkorzystniej po ukształtowaniu, przy czym wprowadzenie substancji działających stabilizująco następuje z trudnością z powodu nierozpuszczalności wysokich polimerów w zwykłych rozpuszczalnikach, co czasem uniemożliwia techniczne prowadzenie procesu. Do tego celu, ażeby uzyskać korzystne powłoczenie na tkaninie albo foliach trzeba stosować środki spęczniające, które już same jak np. etylenochlorohydryna wykazują działanie stabilizujące ale posiadają tę wadę, że mechaniczne właściwości użytkowe zostają obniżone.

Stwierdzono, że 2,4-dwuhydroksy-4'-metoksy-benzofenon, 2,4-dwuhydroksybenzofenon, albo 2, 3, 4-trójhdroksybenzofenon można stosować jako stabilizatory wysokich polimerów, to jest poliamidów i poliuretanów, które wytwarza się z dwóch lub więcej składowych, przy czym

polimery te rozpuszczalne są w zwykłych rozpuszczalnikach jak np. w alkoholach z dodatkiem lub bez dodatku wody, albo w chlorowanych węglowodorach. Tak stabilizowane wysokie polimery przy zastosowaniu takich rozpuszczalników można przerabiać korzystnie na folie, lakiery, albo inne przedmioty.

Korzystny, zachowawczy i technicznie łatwy sposób wytwarzania polega na dodaniu stabilizatorów do przeznaczonych do przeróbki rozтворów np. mieszanych poliamidów, z których następnie można wytwarzać folie na bębnie albo w urządzeniu do odlewania taśm. Roztwory wykazują przy niskim stężeniu oprócz tego dobre właściwości lakiernicze.

W warunkach zachowawczych możliwy jest dodatek małych ilości pochodnych benzofenonu również przed kondensacją monomerów.

Do najsilniej działających stabilizujących substancji na wymienione wysokie polimery, szczególnie na różne mieszane poliamidy należy 2,4-dwuhydroksy-4'-metoksybenzofenon. Substancje stabilizujące dodaje się w ilościach 0,01—10%, korzystnie 0,05—2% w stosunku do polimeru.

Sposób według wynalazku daje największe korzyści przy sporządzaniu folii, które jako wyroby płaskie są szczególnie silnie narażone na wpływy atmosferyczne. Folia z rozpuszczalnych mieszanych poliamidów stabilizowane sposobem według wynalazku zwiększają swą odporność na podwyższoną temperaturę około trzykrotnie, zaś trwałość na wpływy atmosferyczne i światło w porównaniu z folią typową zostaje podwyższona pięciokrotnie.

Przykład I. 100 g mieszanego poliamidu otrzymanego z 50 części wagowych ε-kaprolaktamu i 50 części adypinianu sześciometylenodwuaminy rozpuszcza się w mieszaninie 285 cm³ alkoholu i 71 cm³ wody przy ogrzewaniu do 70 — 80°C i przy mechanicznym mieszaniu. Następnie jako stabilizator dodaje się 2% 2,4-dwuhydroksy-4'-metoksybenzofenonu, w odniesieniu do suchego mieszanego poliamidu i przeprowadza do roztworu przez intensywne mieszanie. Roztwór odlewa się następnie przy około 70°C w folię o grubości około 100 mikronów. W celu określenia odporności na wpływy atmosferyczne folię napina się na ramie, poddaje wpływom atmosferycznym, przy czym należy zważyć ażebym promieniowanie słoneczne było możliwie intensywne. Folia kruszeje dopiero po 252 dniach, podczas gdy folia bez dodatku stabilizatora kruszeje w tych samych warunkach już po 56 dniach.

Przykład II. Folię wytworzoną według przykładu I, jednak przy zastosowaniu kondensatu mieszanego, który otrzymano z 40 części wagowych ε-kaprolaktamu i 60 części wagowych adypinianu sześciometylenodwuaminy i z dodatkiem 1% 2,4-dwuhydroksy-4'-metoksybenzofenonu poddano działaniu temperatury 120°C w suszarce elektrycznej. Odporność tej folii na podwyższoną temperaturę jest trzykrotnie wyższa od odporności folii typowej bez dodatku stabilizatora.

Przykład III. 50 części wagowych ε-kaprolaktamu i 50 części wagowych adypinianu sześciometylenodwuaminy stopniowo z dodatkiem 0,1% — 4' 2,4-dwuhydroksy-4'-metoksybenzofenonu w temperaturze około 195°C i przy przepuszczaniu azotu bogatego w tlen mieszano dokładnie aż do otrzymania jednorodnego stopu. Stop ogrzewano bez dostępu tlenu przez 8 godzin w temperaturze 285°C. Otrzymany kondensat mieszaną rozpuszczono w alkoholu i wodzie analogicznie jak w przykładzie I i odlewano w folię grubości około 100 mikronów. Folię poddawano wpływom atmosferycznym odpowiednio jak w przykładzie I. Okres użyteczności folii w porównaniu z folią bez stabilizatora był trzykrotnie dłuższy.

Przykład IV. 100 g poliamidu mieszanego wytworzonego z 33 części wagowych ε-kaprolaktamu, 33 części wagowych adypinianu sześciometylenodwuaminy i 33 części wagowych adypinianu dwucykloheksylometanodwuaminy rozpuszczano w 310 cm³ alkoholu i 60 cm³ chloru metylenu. Jako stabilizatora dodawano 0,5% 2,4-dwuhydroksybenzofenu i mieszając przeprowadzono do roztworu. Z roztworu tego wytwarza się folię o grubości 100 mikronów. Folię poddawano działaniu promieni ultrafioletowych za pomocą silnej lampy kwarcowej w odległości lamp 30 cm, temperatura 45°C przy wysokiej wilgotności powietrza i słabym strumieniu powietrza. Po 20 godzinach naświetlania folia wykazuje tylko nieznaczne uszkodzenia, podczas gdy próbka kontrolna jest całkiem krucha.

Przykład V. Folia otrzymana z kondensatu mieszanego otrzymanego z 50 części wagowych ε-kaprolaktamu, 50 części wagowych sebacyanianu sześciometylenodwuaminy z dodatkiem 3% 2, 3, 4-trójhdroksybenzofenonu w porównaniu z folią nie obrabianą wykazuje trzykrotnie wyższą odporność na wpływy atmosferyczne, szczególnie na promienie słoneczne.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób zapobiegania kruchości liniowych wysokich polimerów z grupami amidowymi w łańcuchu, znamienny tym, że podczas kształtowania polimerów albo też przed polikondensacją dodaje się małe ilości, najkorzystniej 0,05 — 2%

(w stosunku do polimeru), 2,4-dwuhydroksy-4'-metoksybenzofenonu, 2,4-dwuhydroksybenzofenonu albo 2, 3, 4-trójhdroksybenzofenonu.

VEB Filmfabrik Agfa Wolfen

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy