



NORGE

(12) PATENT

(19) NO

(11) 310935

(13) B1

(51) Int Cl⁷ D 01 F 6/90

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19951935	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	1994.08.18, PCT/US94/09586
(22) Inng. dag	1995.05.16	(85) Videreføringsdag	1995.05.16
(24) Løpedag	1994.08.18	(30) Prioritet	1993.09.16, US, 122367
(41) Alm. tilgj.	1995.05.16		
(45) Meddelt dato	2001.09.17		
(71) Patenthaver	BP Amoco Corp, Law Department, P O Box 87703, Chicago, IL 60680-0703, US		
(72) Oppfinner	Mark G. Reichmann, Roswell, GA, US		
(74) Fullmektig	Oslo Patentkontor AS, 0306 Oslo		

(54) **Benevnelse** **Stabiliserte polyamidfilamenter, samt fremgangsmåte for og blanding for stabilisering av disse**

(56) **Anførte publikasjoner** Ingen

(57) **Sammendrag**

Polyamidfilamenter stabilisert med en kobberinneholdende stabilisator og en polyolefinsynergist utviser vesentlig forbedret tørrvarmestabilitet. Filamentene motstår bearbeiding ved forhøyede temperaturer og er spesielt nyttige for anvendelse hvor forlenget eksponering til forhøyet temperatur i luft er forventet.

Foreliggende oppfinnelse vedrører polyamidfilamenter av den art som er angitt i krav 1' ingress, en fremgangsmåte som angitt i kravene 5 og 6, samt en blanding som angitt i krav 7.

5

Polyamider utviser generelt balanse av varme, styrke og stivhetsegenskaper som gjør dem egnet for mange anvendelser, og de kan være spesielt attraktive for anvendelse når det kreves resistens mot kjemisk og termisk angrep. Alifatiske polyamider, betegnet som "nylon", lar seg generelt
10 lett bearbeide termisk og har oppnådd bred anvendelse innen støpe- og ekstruderingssteknikkene, innbefattende fiberspinning og filmekstrudering. Mange slike polyamider finner anvendelse i form av garn som dekk-kord og andre anvendelser
15 hvor høy seighet og lav krymping er nødvendig. Aromatiske polyamider og kopolyamider er også utviklet for anvendelse hvor høytemperaturogenskaper er ønskelige og krystallinske og halvkrystallinske kopolyamider omfattende minst 50 mol% alifatiske tereftalamidenheter er kjent for sine spesielt gode varmeegenskaper. Imidlertid har slike
20 polyamider relativt høye smeltepunkter, eksempelvis ca. 290°C eller høyere, og nedbrytningstemperaturene for visse materialer overstiger ikke vesentlig deres smeltepunkter, og følgelig er kravene for smeltebearbeiding av disse
25 polymerer meget mer rigorøse og komplekse enn de for polyamider såsom nylon 66, som smelter ved 260-265°C.

Garn og filamenter blir generelt fremstilt ved smeltespinning, i prosesser som den beskrevet i US patent
30 5.106.946. Smeltespinningsoperasjonene utsetter harpiksen for alvorlige belastninger ved anvendelse av høy skjærkraft og høye temperaturer, og god varmestabilitet er derfor kritisk viktig for å oppnå gode fiberegenskaper. I tillegg blir fibrene ved mange fiberprosesser underkastet strek-
35 kingsoperasjoner ved forhøyede temperaturer for å utvikle krystallinitet i fibrene, og slike prosesstrinn kan utsette garnet for tørr varme i forlengede perioder. Slutteligen må

filamenter og garn anvendt i mange industrielle fiberanvendelser, såsom i tørkefilter og lignende, være i stand til å motstå forlenget eksponering mot forhøyede temperaturomgivelser.

5

Teknikken med stabilisering av harpikser mot nedbrytning gjennom eksponering til varme oksydative omgivelser, er vel utviklet. Mange additiver er foreslått for å forbedre den varmeoksydative resistens for polyamider, både under bearbeiding og under anvendelse. Eksempelvis kan korttidsvarmestabilitet, som er nødvendig for de fleste bearbeidinger, oppnås ved å anvende polyamidblandinger omfattende hindrede fenoliske antioksydanter, såsom di-tertiær butyl cresol og derivater derav. Det er også viktig for industrielle garnanvendelser og lignende anvendelser hvor garnet vil underkastes langtidseksponering mot oksyderende omgivelser, at garnet bibeholder sin effektivitet etter bearbeidelse. Stabilisatorblandinger omfattende kobber(I)-halogenid og et alkalimetall-halogenid er beskrevet for anvendelse sammen med polyamider og anvendelse av komplekse forbindelser omfattende kobbersalter og diaminer, er også vist anvendt for polyamidfilamenter, se US patent 3-639.335. Dispersjoner av fast kobberftalat og kaliumiodid er anvendt i nivåer tilsvarende ca. 60 ppm kobber for å stabilisere nylon 6,6-filamenter omfattende nylon 6,6 og kopolymerer omfattende mindre mengder heksametylenisofthalamid, slik som vist i US-patent 3.457.325. Fordi disse kobber-komponenter av stabilisatorene er faste, vil stabilisatoren anvendes ved lave nivåer og vil være omhyggelig dispregert i harpiksen for å minimalisere tap av fiberstyrke. Varmestabilisatorer omfattende kombinasjoner av kobberhalogenider, alkalimetallhalogenider og fosforforbindelser, er utnyttet for anvendelse i polyamidstøpeharpikser og lignende, slik som vist eksempelvis i US patent 4.937.276.

35

Høytemperaturpolyamider krever bearbeiding ved temperaturer meget nær spaltningstemperaturen, og oppnåelse av tilstrek-

kelig stabilisering av disse harpikser er vanskeligere enn for alifatisk nyloner, spesielt når det er påtenkt anvendt for fremstilling av filamenter og garn. Generelt har slike former en meget stor overflate pr. vektenhet, og vil således utsettes for meget større eksponering mot varmeoksydasjonsangrep enn det som oppstår ved fremstilling av støpte artikler, ekstrudert profilgods, laminater og lignende. I og med at høye bearbeidingsstemperaturer er nødvendig for å smeltespinne filamenter fra høytemperaturpolyftalamider, vil disse effekter forsterkes. I tillegg vil visse stabilisatorer danne gassformige produkter som kan forårsake feil og svekke filamenter. Eksempelvis er kobberforbindelser kjent å være spesielt aktive som polymer-dekarboksyleringsmiddel, og kan under smelteekstrudering i smelte-spinneoperasjonene forårsake betydelig bobledannelse. Selv om disse bobler har ekstremt liten størrelse, og vil bli ubemerkede i støpte artikler, har filamentene generelt et meget lite tverrsnitt, ofte i samme størrelsesorden som for boblene, og tilstedeværelse av boblene vil være av stor betydning og danner feil som svekker de individuelle filamenter og forårsaker filamentbrudd.

Innen denne teknikk er det således et behov for stabilisatorer for polyftalamider og andre høytemperaturpolyamider som gir tilstrekkelig varmestabilitet for smeltespinning av filamenter, og høytemperatur polyamidfilamenter med god termisk oksydativ stabilitet og evne til å motstå nedbrytning når de underkastes forhøyede temperaturomgivelser, er generelt ikke tilgjengelige.

Blandinger omfattende et høytemperatur polyamid og en kobberinneholdende stabilisator gjøres egnet for anvendelse ved spinning av varmeresistente filamenter ved ytterligere å tilsette blandingen en funksjonalisert polyolefinsynergist. Smeltespunnede polyamidfilamenter med eksepsjonell varmestabilitet erholdes ved å blande høytemperaturpolyamidet med en kobberinneholdende stabilisator og en funk-

sjonalisert polyolefin-synergist før utførelse av smelte-
spinningen. Slike polyftalamid-filamenter og -garn kan være
spesielt nyttige når forlenget eksponering mot varme er
forventet, såsom ved konstruksjon av vevnader som anvendes
5 som pressfilter og tørkefilter, ved konstruksjon og drift
av papirmaskiner og lignende, såvel som for anvendelse som
filtfibere i slike anvendelser.

De stabilserte filamenter er særpreget ved det som er
10 angitt i krav 1' karakteriserende del, ytterligere trekk
fremgår av kravene 2-4.

Polyamidene som er nyttige som garn og filament i henhold
til foreliggende oppfinnelse, innbefatter forskjellige
15 lineære, fiber-dannende termoplastiske polyamidhomopoly-
merer og kopolymerer som er velkjente og har stor anvend-
else ved fremstilling av fibre og filamenter. Spesielt
egnede er høytemperatur polyftalamider og aromatiske og
alifatiske kopolymere analoger derav, ofte omtalt som
20 aromatiske nyloner, som krever høye bearbeidingstempe-
raturer og således er vanskelige å smeltebearbeide uten
nedbrytning. Spesielt foretrukne som aromatiske nyloner er
krystallinske og halvkrySTALLINSKE høytemperatur-kopoly-
merer omfattende tereftalamider av alifatiske diaminer og
25 minst ett ytterligere diamid av en alifatisk diamin. Den
alifatiske diaminkomponent av kopolyamider kan være en
eller flere cykliske eller cykloalifatiske C_2 - C_{12} -alifa-
tiske diaminer, såsom heksametylendiamin og lignende, inn-
befattende slike diaminer som har en eller flere C_1 - C_4 -
30 alkylsubstituenten knyttet til hydrokarbondelen derav.
Diamidkomponenten som danner enheter av ytterligere diamid,
vil bli valgt fra aromatiske diamider, såsom isoftalamid,
en naftalendikarboksyldiamid og lignende, og C_4 - C_{12}
acykliske eller cykloalifatiske karboksylidiamider såsom
35 adipamid, sebacamid, cykloheksan-dikarboksyldiamid og
lignende. De velkjente smeltebearbeidbare termoplastiske
polyamider såsom alifatiske polyamider som vanligvis be-

tegnes som nyloner, som innbefatter polykaproamid eller nylon 6, polyheksametylen-adipamid eller nylon 6,6 og lignende, kan også stabiliseres i henhold til foreliggende oppfinnelse.

5

- Selv om molekylvekten for polyamidet ikke er spesielt viktig for stabiliseringen, vil for anvendelse av fiber og filament, polyamider av fibergrad være best egnet for formålet med oppfinnelsen. Slike harpikser kan ytterligere beskrives som å ha en grenseviskositet større enn ca. 0,7, fortrinnsvis større enn ca. 0,8, bestemt ved 30°C i en 60/40 fenol/tetrakloretylen (TCE)-blanding med en konsentrasjon på 0,4 g/dl. Selv om det ikke er noen spesiell øvre grense for molekylvekt for å være egnet for anvendelse i disse blandinger, kan polyftalamider med meget høy molekylvekt, nemlig med en grenseviskositet større enn 2,0 eller større, være ekstremt vanskelig å bearbeide termisk i smelteoperasjoner, og er følgelig ikke foretrukne.
- Polyamider som generelt er ansett å være foretrukne for anvendelse i filamenter og fibrer, er krystallinske eller krystalliserbare. Et antall polyftalamider omfattende terftalamidenheter er kjent innen teknikken for disse formål, og kopolyftalamider omfattende en kombinasjon av heksametylen-terftalamidenheter og heksametylen-adipamidenheter, eventuelt innbefattende heksametylenisofthalamidenheter, er også velkjente for anvendelse for fiberformål. Spesielt gunstige for formålet ifølge oppfinnelsen er kopolyftalamider omfattende minst 50 mol% heksametylenterftalamidenheter, hvor resten utgjøres av heksametylenadipamidenheter eller blandinger derav med opptil 30 mol% heksametylenisofthalamidenheter. Også nyttig er de velkjente krystalliserbare polyftalamider omfattende 2-metyl-1,5-pentametylenterftalamidenheter. Et antall kopolyftalamider innbefattende dem som er beskrevet heri som foretrukne, er lett tilgjengelige fra kommersielle kilder. Egnede polyftalamidharpikser og fremgangsmåter ved deres fremstilling

er fullt ut beskrevet innen teknikkens stand, se eksempelvis US-patentene 4.603.166 og 4.831.108, 5.112.685 og 4.163.101 samt europeisk patentsøknad 309.095.

5 De kobberinneholdende stabilisatorer som er nyttige ved utøvelse av oppfinnelsen kan ytterligere karakteriseres som omfattende en kobberforbindelse som er oppløselig i polyamidet og et alkalimetallhalogenid. Mer spesielt består stabilisatoren hovedsakelig av et kobber(I)-salt, eksempelvis kobber(I)-acetat, kobber(I)-stearat, en kobber(I) organisk kompleksforbindelse såsom kobber acetylacetonat, kobber(I)-halogenid og lignende, samt et alkalimetallhalogenid. Fortrinnsvis består stabilisatoren i det vesentlige av et kobberhalogenid valgt fra kobberiodid og kobberbromid, og alkalimetallhalogenidet vil fortrinnsvis være 15 valgt fra jodider og bromider av litium, natrium eller kalium. Blandinger omfattende kobber(I)-halogenid, alkalimetallhalogenid og en fosforforbindelse, er også anvendt for å forbedre stabiliteten av sprøytstøpte, fylte polyftalamidplaketter ved forlenget lagring ved temperaturer 20 opptil ca. 140°C, slik som vist i US patent 4.937.276.

Mengden av stabilisator vil generelt være tilstrekkelig til å gi et nivå i området 50-1000 ppm kobber. Stabilisatoren vil fortrinnsvis omfatte et kobber(I)-halogenid og et 25 alkalimetallhalogenid i vektforholdet i området 2,5-10, og mest foretrukket 8-10. Generelt vil den kombinerte vekt av kobberforbindelsene og alkalimetallhalogenidet i det stabiliserte polyamidfilament utgjøre 0,01-2,5 vekt%, fortrinnsvis 0,1-1,5 vekt%, regnet på den kombinerte vekt av polyamid, stabilisator og synergist. 30

Kobberinneholdende stabilisatorer såsom kombinasjoner av kobber(I)-halogenid og alkalimetallhalogenid er velkente 35 for anvendelse ved stabilisering av alifatiske polyamider. Imidlertid vil disse stabilisatorer ikke tilstrekkelig stabilisere polyamider for anvendelse ved fremstilling av

filamenter og fibre, og spesielt for dem som krever høyt-temperaturbearbeidelse, såsom polyftalamider. Den ytterligere tilsetning av en synergist er således nødvendig for å oppnå varmestabile polyamidfilamenter, spesielt fila-
5 menter fra polyftalamider, som er egnede for bearbeiding og anvendelse ved forhøyede temperaturer. Synergister som er funnet nyttige for disse formål er polyolefiner. Polyolefiner som polyetylen og polypropylen, såvel som etylenpropylen-kopolymerer og α -olefin-terpolymerer med dienkomonomerer eller lignende, kan være nyttige som synergister.
10 Imidlertid har de fleste polyolefiner en begrenset forenelighet med polyamider og lar seg ikke lett dispergere, og kan således uheldig påvirke filamentegenskapene. Funksjonaliserte polyolefiner såsom karboksyl-modifiserte polyolefiner, eksempelvis erholdt ved poding av et polyolefin med en
15 egnet karboksylforbindelse, såsom akryl- eller metakrylsyre, et karboksylsyreanhydrid såsom maleinsyre, et syreamid såsom akrylamid og lignende i nærvær av en peroksydforbindelse, er generelt mer forenelige med polyamider og
20 dispergeres lett og danner stabile blandinger med utmerkede egenskaper. Slike funksjonaliserte polyolefiner er derfor foretrukne synergister for anvendelse med kobberstabiliserende forbindelser for stabilisering av polyamidfilamenter ved utøvelse av foreliggende oppfinnelse.
25 De funksjonaliserte polyolefinsynergister kan omfatte så lite som 0,01 vekt% karboksylfunksjonalitet, mer foretrukket fra 0,1 til så meget som 5 vekt% eller mer karboksylfunksjonalitet. Molekylvekten for det modifiserte polyolefin synes ikke å være spesielt kritisk med hensyn til den synergistisk stabiliserende virkning. De funksjonaliserte polyolefiner som er nyttige, innbefatter dem som har en smelteindeks i området 0,5-200 g/10 min. Egnede polyolefiner er vekjente og er lett tilgjengelige fra kommersielle
30 kilder, innbefattende maleaterter polypropylen og etylpropylenkopolymerer, tilgjengelige som "Hercoprime G" fra Himont Corporation, "Exxelor PO"-serien av additiver fra
35

Exxon Chemical company, såvel som akrylsyrepodede polypropylen og maleaterede polyetylen og propylen solgt under navnet "Polybond" av BP Polymers, Inc., akrylatmodifiserte polyetylen erholdt under navnet "Surlyn" fra DuPont Company og fra Dow Chemical Company under navnet "Primacor", og maleaterede styren-butadien- og SEBS blokk-kopolymerer som kan erholdes under navnet "Kraton" fra Shell Chemical Company. Mengden av karboksymodifisert polyolefinadditiv som anvendes vil være en mengde tilstrekkelig til synergistisk å forsterke den stabiliserende aktivitet av den kobberinneholdende stabilisator. Generelt vil synergisten utgjøre 1-20 vekt%, fortrinnsvis 1-15 vekt%, og mer foretrukket 2-10 vekt% av blandingen, regnet på den kombinerte vekt av polyamid, synergist og stabilisator. Lavere nivåer er generelt ineffektive, mens ved nivåer over ca. 20 vekt% vil effekten ikke forbedres ytterligere, og det tilsatte polyolefin har en tendens til å påvirke de totale fysiske egenskaper, spesielt modulus.

De nye blandinger kan formes til fibre, film, ark eller andre former under anvendelse av et antall prosesser og fremgangsmåter som er velkjente og har bred anvendelse i fremstillingsteknikken, eksempelvis smeltespinning av fiber, ekstrudering av ark eller filmer eller anvendt som matriksmateriale eller bindemidler for kompositter eller laminerte strukturer.

Foreliggende oppfinnelse skal beskrives i forbindelse med de etterfølgende eksempler.

Eksempler

De følgende materialer og blandinger ble anvendt i eksemplene.

Polyftalamid I: Heksametylen-tereftalamid-adipamid-isoftalamid-terpolymer, molforhold 65/10/25, grenseviskositet 0,95

dl/g, bestemt ved 30°C i 60/40 fenol/TCE-blanding ved en konsentrasjon på 0,4 g/dl, erholdt som Amodel® 1001 poly-ftalamidharpiks fra Amoco Performance Products, Inc.

5 Modifiserte polyolefiner:

De modifiserte polyolefiner anvendt i eksemplene og deres beskrivelse i henhold til teknisk informasjon tilveiebragt av produsenten, innbefatter:

10 Primacor 1410 XT: Akrylsyremodifisert polyetylen, erholdt fra Dow Chemical Company, 9,5% funksjonalitet, smelteindeks 1,5.

Surlyn 9920: Metakrylsyremodifisert polyetylen, erholdt fra DuPont Company, lav funksjonalitet, smelteindeks 5,5.

15 Polybond 3009: Maleinsyreanhydrid-modifisert polyetylen, erholdt fra BP Company, ca. 1% funksjonalitet, smelteindeks 3-6.

20 Royaltuf 465: Maleinsyreanhydrid-modifisert EPDM-polymer, erholdt fra Uniroyal Company, 1% funksjonalitet, lav smelteindeks.

Kraton FG1901X: Maleinsyreanhydrid-modifisert SEBS blokkpolymer erholdt fra Shell Chemical Company, ca. 2% funksjonalitet.

25 Prøveprosedyrer

Bruddstyrkebestemmelse av film og fibre ble utført i henhold til standard ASTM prøveprosedyrer.

30 Prøvemethodene for de følgende eksempler er representative for dem som kan anvendes ved fremstilling av harpiks-blandinger og smeltespunnede garn i henhold til utøvelse av foreliggende oppfinnelse. Prosessene vil generelt gjenkjennes av fagmannen som de prosesser og fremgangsmåter som vanligvis anvendes ved fremstilling av garn og filamenter.

35 Prøvene av kommersielle harpikser anvendt som kontroll ble fremstilt og undersøkt under anvendelse av i det alt vesentlige av de samme prosedyrer og betingelser som anvendt

for eksemplene i henhold til oppfinnelsen. Prøveresultatene kan variere fra de publiserte data for kommersielle materialer bearbeidet i annet utstyr og under andre bearbeidingsbetingelser.

5

Eksempel 1-10

Blandingene er oppsummert i Tabell 1. Tørre blandinger av polyftalamid I sammen med de indikerte mengder av kobberjodid/kaliumjodid-stabilisator og "Royaltuf 465" maleinsyreanhydrid-EPDM-synergist ble ekstruderblandet og smelte-
10 spunnet under anvendelse av en 2,5 cm enkeltskrue-ekstruder forsynt med en midlere kompresjonsforholdsskrue, og en firehulls dyse med 2,8 mm hull. Ekstrudersone-temperaturer under ekstudereringen lå generelt i området 300-325°C med en
15 smeltetemperatur på ca. 325°C og en dysetemperatur på 310°C. Produksjonsmengdene var 54 cm³/min. De fire filamenter ble strukket i tre trinn under anvendelse av luftovns-temperaturer på 182°C, 210°C og 238°C, til å gi et strekkforhold på 4,08. De endelige filamentdiameterer var ca. 0,6
20 mm.

Kontrolleksempler A-F

Filamenter omfattende blandinger hvorfra det var utelatt en eller flere av stabilisatorene eller synergistkomponentene,
25 ble fremstilt på samme måte og undersøkt for å gi kontroller for sammenligningsformål.

Varmestabiliteten for filamentene i eksempel 1-10 og kontrolleksemlene A-F ble bestemt ved bruddstyrkebestemmelser
30 av fiberprøver etter elding i en luftovn ved 177°C i tidsperioder fra 1 til 28 døgn. Blandingene og forsøksdataene er gjengitt i Tabell I.

35

Tabell I. 177°C varmestabilitet av filamenter
omfattende polyftalamid, CuI/KI-stabilisator
og funksjonalisert EPDM-synergist

Eks. nr.	EPDM	Cu ppm	KI/Cu	Utgangs- styrke forl.		% bruddstyrke bibeholdt, døgn						
				g/den	%	1	2	4	7	14	21	28
5	Kontr. A	0	0	4.6	25	40	24	0	0			
	Kontr. B	0	50	10	3.7	28	-	0				
	Kontr. C	0	100	10	3.8	33	-	0				
	Kontr. D	0	300	10	-		(ikke utført)					
	Kontr. E	0	500	10	-		(ikke utført)					
	Kontr. F	5	0	0	3.2	36	40	24	0			
10	1	5	110	8.9	2.8	30	102	85	66	0		
	2	5	280	10.6	3.3	35	91	108	85	79	49	..
	3	5	297	10	3.1	31	98	110	88	90	41	..
	4	5	416	11.3	3.0	31	105	114	102	92	61	28 0
	5	10	112	9.4	3.2	34	79	65	53	35	***	
15	6	10	302	9.5	3.1	33	84	96	80	67	37	..
	7	10	327	10.5	3.1	37	90	98	83	79	0	
	8	10	498	8.4	3	33	98	98	90	92	59	..
	9	5	269	3.7	3.2	31	96	102	77	29	***	
	10	10	301	4.9	2.7	32	95	96	83	74	0	

25

* = alvorlig bobledannelse - filamentene kunne ikke ekstruderes uten brudd;

** = 0% retensjon etter 17 døgn;

30 *** = 0% retensjon etter 10 døgn.

Det vil fremgå fra disse data at kobberstabilisatorer alene er ineffektive for stabilisering av polyftalamider under smelteekstrudering. Blandinger med lave nivåer av Cu (kontrollene B og C) er mindre stabile enn den rene harpiks (kontroll A), og undergår nesten fullstendig tap av bruddstyrke i løpet av 2 døgn. Alvorlig bobledannelse og sprøhet

35

finner sted ved nivåer over 10 ppm Cu (kontroll D og kontroll E). Blandinger med EPDM alene (kontroll F) undergår også uakseptabel nedbrytning, og bibeholder kun 20% av bruddstyrken etter to døgns elding.

5

Kombinasjonen av kobberstabilisatoren og polyolefinsynergisten gir en vesentlig forbedring av varmestabiliteten i forhold til kontrollene, slik som vist av data for eksemplene 1-10. De mekaniske egenskaper for filamentet kan påvirkes i vesentlig grad av den stabiliserende blanding. Se brudd-data for eksemplene 5-9, og for det rene filament, sammenligningseksempel A. Generelt vil det være ønskelig å anvende kun den mengde stabilisator og synergist som er nødvendig for å oppnå den ønskede stabiliseringsgrad i den hensikt å nedsette innvirkningen på de mekaniske egenskaper, og synergistnivåer under 10 vekt% vil således være foretrukket for mange anvendelser.

10

15

Kontrolleksempel G

20

En tørr blanding av pellets av polyftalamid I og 0,58 vekt% hindret fenol-stabilisator erholdt som "Irganox 1098" fra Ciba Geigy Company ble smeltespunnet ved i det vesentlige å følge fremgangsmåten ifølge eksempel 1-10. De resulterende filamenter hadde en styrke på 4,9 g/denier og en forlengelse på 28%. Filamentene ble eldet ved å følge fremgangsmåten indikert i eksemplene 1-10, og gav 88% styrkebibeholdelse etter 2 døgn, 60% etter 4 døgn, 37% etter 7 døgn og 0% etter 9 døgn.

25

30

Kontrolleksempel H

En tørr blanding av pellets av polyftalamid med en I.V. på 0,83 dl/g og 0,5 vekt% hindret fenolstabilisator erholdt som "Irganox 1098" fra Ciba Geigy Company, ble smeltespunnet under anvendelse av en 5 cm enkeltskrue ekstruder forsynt med en "Sterlex IV" tovinget/barriereskrue med et L/D-forhold på 30 ved innstilte ekstrudertemperaturer på 330°C og 340°C. Utløpet var forsynt med en duksiktpakke og

35

en spinnepakke innbefattende en 144 hulls spinnedyse. Fibrene ble kontinuerlig strukket i to trinn ved 150°C og et strekkforhold på 3,4/1, hvilket gav et 70 filaments 830 denier stabilisert polyftalamidgarn.

5

Kontrolleksempel I

Fremgangsmåten ifølge kontrolleksempel G ble i det vesentlige fulgt, hvilket gav et ustabilisert garn fra det samme 0,83 I.V. polyftalamid, for sammenligningsformål.

10

Garnene ble eksponert til tørr varme ved 160°C i en ovn med sirkulerende luft. Prøver ble fjernet periodisk for styrkebestemmelse. Det stabiliserte garn ifølge kontrolleksempel G bibeholdt 100% styrke etter 20 timer, 89% etter 50 timer, og 60% etter 120 timer ved 160°C. Det ustabiliserte kontrollgarn H bibeholdt kun 84% styrke etter 20 timer, 28% etter 50 timer og 0% etter 120 timer ved 160°C.

15

20

Det vil fremgå at blandinger omfattende en kobberstabilisator og en polyolefinsynergist er signifikant mer effektive når det gjelder å forbedre tørr-varmestabiliteten for polyftalamidfilamenter og garn enn hindrede fenolstabilisatorer, som til nå har blitt anvendt for dette formål.

25

Eksempel 11-15

Ytterligere blandinger omfattende polyamid, stabilisator og synergist ble smeltespunnet som tidligere angitt. Luftgapavstanden var 30 cm, og ovnstemperaturene og strekkvalsehastighetene var: strekkvalse 1 - 975 cm/min; ovn 1 182°C; strekkvalse 2 - 37,2 m/min; ovn 2 - 210°C; strekkvalse 3 - 40 m/min; ovn 3 - 238°C, strekkvalse 4 - 34,1 m/min.

30

Resultatene er gjengitt i Tabell II.

35

Tabell II. 177°C Varmestabilitet av filamenter
omfattende polyamid med Kl/CuI (10/1) stabilisator
ved 500 ppm Cu og funksjonalisert olefinsynergist

Eks. nr.	Synergist ¹	vekt%	Initiell styrke g/den	% styrke bibeholdt, døgn					
				4	7	11	14	17	21
11	Kraton FG1901X	7.5	4.0	90	85	65	59	35	31
12	Royaltuf 465	7.5	3.2	82	63	38	28	0	0
13	Primacor 1410 XT	3.8	3.8	77	65	59	49	43	34
14	Polybond 3009	3.8	3.4	85	80	63	74	55	43
15	Surlyn 9920	3.8	3.2	103	101	91	78	59	59

¹ For beskrivelse av synergist, se de tidligere opplistede modifiserte polyolefiner.

Det vil fremgå at modifisert polyetylen, eksempler 13, 14 og 15, samt modifisert SEBS kopolymer, eksempel 11, også er effektive synergister, og generelt mer effektive enn det modifiserte EPDM anvendt i de stabiliserte blandinger ifølge eksemplene 1-10 og 12.

Tilsetningen av synergisten var også effektiv for å forbedre nystyrke eller smelteintegritet av filamentene under ekstruderingen. For blandinger uten synergist kunne den første strekkvalsehastighet ikke senkes til under omkring 12,6 m/min, mens de ovenfor nevnte blandinger kunne bearbeides under anvendelse av en hastighet på 9,75 m/min. Dette er spesielt overraskende i lys av synergistens effekt på bruddstyrkeegenskapene bemerket for eksempel 5-9. Lokladd-dannelse ble også nedsatt, mens det modifiserte SEBS ble funnet å være vesentlig mer effektivt med hensyn til å nedsette lokladd og gi et glatt filament, enn de modifiserte olefiner og modifisert EPDM.

Det kan således sees at oppfinnelsen stabiliserer garn

- eller filamenter omfattende et polyamid, en kobberinneholdende stabilisator og en synergist. Mer spesielt vil oppfinnelsen stabilisere polyamidfilamenter eller garn omfattende et polyftalamid, en kobberinneholdende stabilisatorblanding og en modifisert polyolefinsynergist, og en blanding for anvendelse i stabilisering av polyftalamidfilament omfattende en kobberinneholdende stabilisator og en funksjonalisert polyolefinsynergist.
- 10 Selv om oppfinnelsen er beskrevet og illustrert ved hjelp av spesifikke utførelsesformer, vil ytteligere modifikasjoner og variasjoner være åpenbare for fagmannen innen harpiksblanding og komposittfremstilling. For eksempel er smelteekstrudering av tynn film, spesielt påtenkt for
- 15 anvendelse som splittfilm som stablefibre for dannelsen av garn, tau eller vevde tekstiler eller lignende, gjenstand for mange av de samme vurderinger som for smeltespinning av filament, innbefattende varmedegradering og tap av styrke som følge av bobledannelse, og de stabiliserte blandinger
- 20 kan finne anvendelse i slike utnyttelser.

P a t e n t k r a v

- 5 1. Stabilisert polyamidfilament omfattende et polyftalamid
og en kobberinneholdende stabilisatorblanding,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den også inneholder
en funksjonalisert polyolefin synergist som er til stede i
10 en mengde på 1-20 vekt%, regnet på total-vekten, og der
stabilisatoren omfatter en kobberforbindelse som er opplø-
selig i polyftalamidet og et alkalimetallhalogenid.
2. Stabilisert filament ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den kobber-innehol-
15 dende stabilistor omfatter et kobber(I)-halogenid og et
alkalimetallhalogenid.
3. Stabilisert filament ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at synergisten omfatter
20 minst ett funksjonalisert polyolefin valgt fra gruppen
bestående av funksjonalisert polyetylen, funksjonalisert
polypropylen, funksjonalisert SEBS polymer og funksjonali-
sert etylen-propylen-dien monomer terpolymer og er tilstede
i en mengde på 1 - 20 vekt%, regnet på den totale vekt av
25 synergist, polyftalamid og kobberinneholdende stabilisator-
blanding.
4. Stabilisert filament ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den kobberinne-
30 holdende stabilisatorblanding er en blanding av kalium-
jodid og kobber(I)-jodid i et KI/CuI vektforhold på fra 2,5
til 10, hvilken stabilistatorblanding er tilstede i et nivå
på 50-1000 ppm kobber.
- 35 5. Fremgangsmåte for stabilisering av et smeltepunnet
polyftalamidfilament,
k a r a k t e r i s e r t v e d at polyftalamidet, før

smeltespinning, blandes med en kobberinneholdende stabilisator omfattende en blanding av kaliumjodid og kobber(I)-jodid i et KI/CuI-vektforhold på fra 2,5 til 10; og en synergist omfattende minst ett funksjonalisert polyolefin
5 valgt fra gruppen bestående av funksjonalisert polyetylen, funksjonalisert polypropylen, funksjonalisert SEBS-polymer og funksjonalisert etylen-propylen-dien monomer terpolymer.

6. Fremgangsmåte ifølge krav 5,

10 k a r a k t e r i s e r t v e d at en tilstrekkelig mengde av stabilisatorblandingen blandes med polyftalamidet til å gi et kobbernivå i området 50-1.000 ppm, regnet på den totale stabiliserte blanding.

15 7. Blanding for anvendelse i stabilisert poly-ftalamidfilament,

k a r a k t e r i s e r t v e d blandingen omfatter en blanding av kaliumjodid og kobber(I)-jodid i et KI/CuI-vektforhold på fra 2,5 til 10, og minst ett funksjonalisert
20 polyolefin valgt fra gruppen bestående av funksjonalisert polyetylen, funksjonalisert polypropylen, funksjonalisert SEBS-polymer og funksjonalisert etylen-propylen-dien monomer terpolymer.