



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

206136
(11) (B1)

(22) Přihlášeno 05 09 79
(21) (PV 6001-79)

(51) Int. Cl.³
C 08 K 3/10,
C 08 K 3/16,
C 08 K 5/49,
C 08 L 77/00

(40) Zveřejněno 29 08 80

(45) Vydáno 01 02 84

(75)

Autor vynálezu

ERBEN FRANTIŠEK dipl. tech. a
VESELÝ RUDOLF ing. CSc., GOTTWALDOV

(54) Způsob stabilizace polyamidů

Vynález se týká způsobu stabilizace polyamidů proti degradaci v průběhu zpracování a ve výrobcích z nich během používání.

Polymerní polyamidy nejsou nijak mimořádně odolné proti degradaci v průběhu zpracování a používání, protože jí podléhají jak účinkem slunečního záření, tak vlivem vlhkosti a kyslíku, zvláště za zvýšených teplot.

Pro zvýšení životnosti výrobků z nich se k nim přidávají různé stabilizační přísady i v kombinacích. Patentová i ostatní literatura v tomto směru je velmi rozsáhlá. Jedná se často o ochranu přísadami sloučenin mědi, manganu, případně v kombinacích s dalšími složkami. Co se týká sloučenin mědi jsou předmětem ochrany zejména jejich kombinace s halogenidy, především jodidy. Je popsána výroba vláken z lineárních polyamidů, do kterých se přidává 0,005–0,5 hm. % ftalátu mědi a 0,05–0,5 hm. % jodidu alkalického kovu.

V dalším popisu se jedná o kombinaci sloučenin mědi s jinými jodidy, kde je použito kombinace soli, mědi s jodidem zinečnatým, kadmiovým, arsenitým, stibiovým nebo vizmutovým.

Dalším doplněním kombinace mědi s jodidy je přídavek chloridu měďnatého, jodidu draselného a krystalického chloridu hořečnatého. Jako další složitější kombinace uvedených základních složek

je přídavek sloučenin mědi, kvarterní jodid amonný a organické sloučeniny mědi.

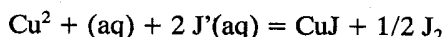
Dále je známo použití kombinací sloučenin mědi s bromidy jako stabilizace polyamidu ponořením do vroucího roztoku směsi obsahující acetát mědi, dihydrofosforečnan sodný a bromid draselný, nebo přídavkem koncentráту, skládajícího se z polyamidu, bromidu měďnatého, nebo jodidu a bromidu vápníku, zinku nebo hořčíku. Dále je známa stabilizace kombinací sloučenin mědi a manganu s anorganickými halogenovými sloučeninami solí alkalického kovu imidu organické aromatické kyseliny.

Jsou též popsány sloučeniny manganu jako stabilizátory polyamidu. Mezi ně patří přísada sloučeniny manganu samotného v podobě soli Mn^{II} poloesterů fosfonových kyselin. Dále sem patří sloučeniny manganu, kde je použito synergické směsi skládající se z fenolické sloučeniny, organické sloučeniny fosforu a organické soli manganu.

V popsané řadě stabilizátorů a stabilizačních systémů, doporučených známou patentovou i běžnou literaturou pro stabilizaci polyamidů tedy převládají sloučeniny Cu^{II} a Mn^{II} , jejich vzájemné kombinace a kombinace s halogenidy, zejména jodidy alkalických kovů, přičemž častými přísada-

mi jsou i sloučeniny fosforu jako deriváty kyseliny fosforečné nebo fosforité.

Známostou reakcí roztoku soli Cu^{II} a alkalického jodidu



vzniká sraženina CuJ , která má sice světlou až bílou barvu, uvolněný jod ji však zabarvuje do temné hnědočervené barvy. Toto zabarvení přechází i na polymer, jehož výsledná barva je tmavošedá až šedofialová.

Nyní bylo zjištěno, že vznik zmíněného zabarvení polyamidu je možno zcela potlačit přísadou vhodného typu organického fosfitu, která vytváří s oběma stabilizačními přísadami světle šedý komplex. V tomto směru se různé druhy fosfitů od sebe navzájem značně odlišují, jak potvrzuje přehled jejich množství, potřebných k odbarvení i vzhled vzniklé sraženiny, uvedený v tabulce 1.

Tabulka 1: Porovnání potřeby fosfitů a vzhledu sraženin

(k 0,004 molům vodného roztoku $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bylo přidáno 0,01 molu vodného roztoku KJ. Ke vzniklé červenohnědé sraženině bylo pak přidáno takové množství organického fosfitu, až se dosáhlo odbarvení. Bylo to:

Fosfit	Potř. molů	Vzhled sraženiny
tris-(nonylphenyl) fosfit	0,0120	po zahřátí bílá
difenylisodecyl-fosfit	0,0112	2 vrstvy, spodní bílá sraženina
diisodecylphenyl-fosfit	0,0065	stáním vzniknou 2 vrstvy
diisooktylpentaerytritoldifosfit	0,0059	bílá klkovitá sraž.

Vzhledem ke spotřebě obou druhů fosfitů je možno předpokládat, že vzniká komplexní sloučenina typu $\text{Cu}/(\text{fosfit})_4/\text{J}^-$, přičemž spotřeba trifenyl- a difenylalkyl-fosfitu je dvojnásobná. Tato sloučenina je účinným stabilizátorem chránícím polyamidy proti účinkům světla, tepla a kyslíku. Pro zajištění ochrany také proti hydrolytickému odbourání se její ochranný účinek zvýší současnou přísadou např. karbodimidu.

Příprava vhodného komplexního stabilizátoru a její ochranný účinek při stabilizaci polyamidů je zřejmá z následujících příkladů provedení:

Příklad 1

K polymerační násadě sestávající ze 200 kg 6-kaprolaktamu, 0,1 hm. % butylaminacetátu

a 5 hm. % vody byla přidána kombinace stabilizátorů:

0,015 hm. % $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 0,075 hm. % KJ.

Polymerace proběhla pak za běžných podmínek. Získaný PA-6 byl zgranulován, a z granulátu vyrobeny lisováním vzorky fólií tloušťky 0,10–0,15 mm. Jejich stabilita proti fotooxidaci, termooxidaci, povětrnostnímu stárnutí a vlhkosti je uvedena v přehledné tabulce 2.

Příklad 2

K polymerační násadě jako v př. 1 bylo přidáno ještě 0,15 hm. % diisooktylpentaerytritoldifosfitu, a polymerace provedena stejně jako v příkladu 1, a rovněž také příprava fólií pro hodnocení stabilizačního účinku. Výsledek uvádí tabulka 2.

Příklad 3

K polymerační násadě podle příkladu 2 přidáno navíc ještě 0,006 hm. % octanu manganu. Hodnocení získaných fólií uvádí tabulka 2.

Příklad 4

K polymerační násadě podle příkladu 3 přidáno navíc 1 hm. % polykarbodiimidu. Vzorky fólií ze získaného PA-6 byly vyhodnoceny a vlastnosti uvádí tabulka 2.

Příklad 5

K 0,11 molům roztaveného 6-kaprolaktamu přidáno 0,03 molu jodidu draselného a 0,01 molu krystalického chloridu měďnatého. Ke vzniklé červenohnědé směsi přidáno dále 0,022 molů diisooktylpentaerytritoldifosfitu. Vzniklý tuhý bělavý komplex byl po ochlazení rozemlet na prášek. Tento práškovitý komplexní stabilizátor byl přidán do polymerační násadě podle příkladu 1. Polymerací byl získán stabilizovaný PA-6 a z něho připraveny vzorky fólií k vyhodnocení. Výsledky uvádí tabulka 2.

Příklad 6

0,35 molu krystalického chloridu měďnatého bylo smícháno s 0,12 molu acetátu manganu a 0,90 molu jodidu draselného a vneseno do taveniny distearyl-pentaerytritoldifosfitu za stálého míchání. Po ochlazení získána světle našedlá hmota komplexu, která byla rozdrovena na prášek. 20 hm. % tohoto komplexu bylo smícháno ve fluidní míchačce s 80 hm. % práškovitého polyetylenu a zamícháno v tavenině na dvoušnekovém vytlačovací stroji. Vytlačená struna byla nasekána na granulovaný koncentrát obsahující 20 % stabilizovaného systému.

0,75 % tohoto koncentráту bylo zhomogenizováno v tavenině s PA-6 na stabilizovaný polyamid. Z něj byla vylisována fólie a její stabilita vyhodnocena podobně, jako ostatních vzorků. Výsledek uvádí tabulka 2.

Příklad 7

K polymerační násadě jako v příkladu 1 bylo

přidáno navíc ještě 0,15 hm % dietyl-3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzylfosfonátu. Ze získaného polymeru vyrobeny stejným způsobem vzorky fólií a podrobeny hodnocení stability. Výsledky uvádí tabulka 2.

Příklad 8.

K polymerační násadě sa stabilizační směsí jako v příkladu 1 bylo přidáno navíc 0,12 hm. % diisodecyl-fenyl-fosfitu. Po polymeraci byly ze získaného PA-6 připraveny vzorky fólií k vyhodnocení stability. Jejich hodnoty uvádí tabulka 2.

Příklad 9.

Ke 150 g roztaveného 6-kaprolaktanu přidáno 15 g krystalického chloridu měďnatého a 75 g jodidu draselného a ke vzniklé červenohnědé suspenzi přidáno 200 g diisooktylpentaerytritol-difosfitu a 5 g glycerinu. Získaná směs byla plynule dávákována do taveniny alkalicky polymerovaného 6-polykaprolaktanu v demonomerační zóně vytlačovacího stroje a to v množství 0,15 hm. %. Ze získaného stabilizovaného alkalického PA-6 připraveny stejným způsobem jako v předešlých případech také vzorky fólií a podrobeny hodnocení stability. I tyto výsledky uvádí souhrnná tabulka 2.

V popsáních příkladech, které samozřejmě nijak nevymezují postup podle vynálezu, byla porovnána účinnost stabilizace při různém vzájemném poměru stabilizačních složek a různých typech použitých fosfitových antioxydantů. Přísady byly přidávány jak do monomerační násadě, tak až do taveniny hotového PA-6, a to samotné, nebo už ve formě hotového a izolovaného stabilizačního komplexu, případně jeho koncentráty.

Souhrnná tabulka 2 potvrzuje velmi dobrý ochranný účinek nového způsobu stabilizace, a to na různé druhy degradativních podmínek. Prokazuje stabilizační efekt na termooxidaci PA-6, na jeho fotooxidaci i přirozené povětrnostní stárnutí

a také na podmínky zvýšeného hydrolytického namáhání.

Postupy, jimiž byla hodnocena fotooxidační a termooxidační stabilita zmíněných vzorků, jsou popsány v literatuře.

Fotooxidace byla hodnocena absorpcí kyslíku v $1/\text{m}^{-2}$, termooxidace expozicí při 180 °C, v jejím průběhu byla sledována rychlost vývoje zabarvení a vyjádřena jako $A_{400\text{ nm}} \cdot \text{h}$, a také doba do poklesu tažnosti na 25 % výchozí hodnoty v h. Odolnost proti povětrnosti je vyjádřena dobou expozice do poklesu tažnosti na 25 % výchozí hodnoty v $\text{kJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ a konečně odolnost proti hydrolyze při expozici ve vlhkostní skříni při 55 °C a 95 % rel. vlhkosti vzduchu v hodnotách tažnosti a pevnosti v tahu, % výchozích hodnot, po 400 denní expozici.

Z porovnání výsledných hodnot nestabilizovaného PA-6 s hodnotami navrhovaného stabilizačního systému vyplývá, že tento systém zvyšuje odolnost polymeru proti termooxidaci asi $7 \times$ podle vývoje zabarvení resp. $8-10 \times$ podle poklesu tažnosti, proti fotooxidaci podle absorpce kyslíku $3-4 \times$, proti povětrnosti $3-6 \times$ a proti hydrolyze $1,5-2 \times$ podle pevnosti v tahu resp. min. $3-4 \times$ podle vývoje tažnosti.

Rozdíly mezi jednotlivými typy fosfitů nejsou přitom příliš velké. Přísada polykarbodiimidu příznivě ovlivňuje odolnost proti hydrolyze, zato nepatrně snižuje ostatní sledované efekty.

Výhoda popsáního stabilizačního systému je také v tom, že se vzniklý komplex dá izolovat v pevném stavu, a převést ve formu koncentráty, a to jak v polyamidu, tak i např. v polyetylenu. Tento koncentrát ve formě granulátu je zase možno s výhodou rovnoměrně míchat a dávkovat k polyamidovým nestabilizovaným granulátům přímo v násypkách vstřikovacích nebo vytlačovacích, případně jiných plastikářských zpracovatelských strojů.

Tabulka č. 2 Porovnání účinnosti popsáních způsobů stabilizace:

Způsob stabilizace	Stabilita proti					
	fotooxidaci abs. kyslíku $1 \cdot \text{m}^{-2}$	termooxidaci vývoj zabarvení $\Delta A \cdot \text{h}^{-1}$	při 180 °C pokles tažnosti na 25 % výchozí hodn. po expoz. h	povětrnosti pokles tažnosti na 25 % výchozí hodn. po $\text{kJ} \cdot \text{cm}^{-2}$	hydrolyze při 55 °C a 95 % relat. vlhkosti po 400 dnech % výchozí hodn.	
					pevnosti	tažnosti
Ø	0,0213	0,179	1	90	61	0*
1	0,0070	0,024	8,2	356	98	52
2	0,0056	0,022	10,5	410	104	67
3	0,0053	0,024	9,8	740	101	63
4	0,0082	0,028		295	120	78
5	0,0060	0,025				
6	0,0046	0,023		560		
7	0,0068	0,027				
8	0,0058	0,026				
9	0,0093	0,046				

* nulová hodnota byla dosažena už po 160 dnech expozice

1. Způsob stabilizace polyamidů proti degradaci v průběhu zpracovávání a výrobků z nich během používání, vyznačený tím, že se ke stabilizaci použije stabilizační systém sládající se z 0,001–1,0 hmot. % soli Cu^{II} , případně její kombinace s 0,0001–0,5 hmot. % solí Mn^{II} , 0,001–1 hmot. % alkalického jodidu a 0,001–2 hmot. % organického fosfitu a to v takovém vzájemném poměru, v jakém vytvářejí nezbarvený komplex a příp. se přidá 0,1–2,0 hmot. % antihydrolyzačního prostředku, jakým je např. polykarbodiimid.

2. Způsob stabilizace podle bodu 1, vyznačený tím, že se stabilizační přísady přidají přímo do monomeru před polymerací.

3. Způsob stabilizace podle bodu 1, vyznačený tím, že se stabilizační přísady přidají až do taveniny hotového polyamidu.

4. Způsob stabilizace podle bodu 1, vyznačený tím, že se stabilizační přísady převedou předem do formy komplexu.

5. Způsob stabilizace podle bodu 1 a 4, vyznačený tím, že se ke stabilizaci použije koncentrát komplexu stabilizačního systému, který se přidá k tavenině polyamidu po polymeraci, nebo k polyamidovému granulátu před zpracováním.