

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

O P I S P A T E N T O W Y 72920

Patent dodatkowy

do patentu nr _____

Zgłoszono: 16.09.1970 (P. 143234)

Pierwszeństwo: 18.09.1969

Republika Federalna Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 10.04.1973

Opis patentowy opublikowano: 15.09.1976

MKP C08g 51/58

Int. Cl.² C08K 5/01

CZYTELNIA

U. S. Patent Office
Library

Twórcy wynalazku: Johannes Schneider, Wolfgang Wagner

Uprawniony z patentu: Dynamit Nobel Aktiengesellschaft, Troisdorf
(Republika Federalna Niemiec)

Sposób stabilizowania na działanie światła poliamidów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób stabilizowania na działanie światła bezkształtnych poliamidów, zwłaszcza poliamidów ze związków dwuaminowych i aromatycznych kwasów dwukarboksylowych.

Znane są poliamidy o wysokiej odporności na odkształcenia cieplne, wytworzone z aromatycznych kwasów dwukarbonowych, zwłaszcza z kwasu tereftalowego, ewentualnie w mieszaninie z kwasem izoftalowym, względnie z ich jednoalkilowych, dwualkilowych lub dwuarylowych estrów. Poliamidy te mają wygląd szkła przezroczystego, które nie ulega zmianom w czasie dłuższego wygrzewania w podwyższonej temperaturze. Poliamidy te stosuje się w szczególności do wytwarzania przezroczystych, klarownych kształtek, podobnie jak filmów i folii.

Tymi znanymi poliamidami są te poliamidy, do których wytwarzania stosuje się podstawione alkilami α , ω -dwuaminy, jak np. 2-metylo-4-etylo-heksametylenodwuamina, 2,2,5,5-czterometyloheksametylenodwuamina, 3-izopropylheksametylenodwuamina, 3-izooktyloheksametylenodwuamina, 2,4-dwuetylotametylenodwuamina, 2,2,4-trójmetyloheksametylenodwuamina albo również cykliczne dwuamina, jak 3-aminometylo-3,5,5-trójmetylocykloheksyloamina.

Dalej stosuje się również dwuaminy o ogólnym wzorze $H_2N-CH/R_1/-R^2-CH/R_3/-NH_2$, w którym R_1 może być wodorem lub resztą alkilową o 1—4 atomach węgla, R_2 ewentualnie podstawioną alkilem resztą alkilenową i o 1—19 atomach węgla w łańcu-

2

chu albo ewentualnie alkilem podstawioną resztą fenylową, a R_3 — resztą alkilową o 1—4 atomach węgla, jak na przykład 1,3-dwuaminobutan, 2,5-dwuamino-3,4-dwumetyloheksan, 1,5-dwuamino-4-izopropyl-heksan, 2,7-dwuamino-4-metylo-oktan, 3,5-dwuamino-heptan, 1,7-dwuamino-4,4-dwumetylo-oktan, 1,7-dwuamino-4,4,6-trójmetylooktan, 1,7-dwuamino-4,4-8-trójmetylononan albo alfa;-dwuamino-1,3-dwumetylobenzen.

Poliamidy można zasadniczo wytwarzać wszystkimi sposobami, stosowanymi do otrzymywania znanych poliamidów z reszt kwasu dwukarboksylowego i dwuamin. Można np. wodny, stężony roztwór soli aromatycznego kwasu dwukarboksylowego i dwuaminy, przede wszystkim pod ciśnieniem, i po następującym odprężeniu poddać polikondensacji w stanie stopionym w temperaturze około 280°C. Można przy tym również pominąć stadium ciśnienia przez prowadzenie kondensacji wstępnej soli w wysoko wrzącym rozpuszczalniku, np. w krezolach i w ostatnim stadium polikondensacji zastosować obniżone ciśnienie.

Dalej można poddać wymianie niskie estry alkilowe aromatycznych kwasów dwukarboksylowych z praktycznie równoważnymi ilościami dwuaminy w obecności wody, przy odszczepieniu się alkoholu, a produkt w postaci wodnego roztworu soli poddać polikondensacji. Zamiast z estrów niskoalkilowych można również wyjść z estrów dwuarylowych aromatycznych kwasów dwukarbonowych i w tym przy-

padku zrezygnować z współudziału wody. W końcu można również poddać reakcji — dwuhalogenki aromatycznych kwasów dwukarboksylowych w normalnej temperaturze, z równoważnymi ilościami dwuaminy, w obecności oddziaływujących związków przez kondensację w roztworze albo kondensację na powierzchni granicznej.

Wymienione poliamidy, jak i sposoby ich wytwarzania są przedmiotem opisów patentowych: USA nr 3150117, brytyjskiego nr 1049987 oraz belgijskiego nr 723154.

Przezroczyste kształtki, wytwarzane z polamidów przez kształtowanie wtrysków lub wytłaczanie, doznają niepożądanych zmian przy napromieniowaniu światłem słonecznym lub lampami łukowymi. Szczególnie niekorzystne jest znaczne zabarwienie tych polimerów występujące pod wpływem tego napromieniowania.

Wprowadzanie różnego rodzaju znanych stabilizatorów, jak np. N-fenilo-naftylaminy, N,N'-dwunaf-tylo-p-fenylendwuaminy, tioldwufenilo-aminy, 9,9'-bis(2-cyjanoetylo)-fluorenonu, dwubenzylotio-dwu-propionianu, N-fenilo-N'-cykloheksylo-p-fenylendwuaminy, 2-(2'-hydroksy-3',5'-dwi-trój-butylofebylo)-benzotriazolu, 2-(2'-hydroksy-5'-metylofenylo)-benzotriazolu, 2-hydroksy-4-n-oktoksybenzofenonu lub 4,4'-dwioksydwufenilo-2,2-propanu — nie daje żądanych wyników, ponieważ np. wykonane sposobem formowania wtryskowego płytki próbne z dodatkiem 1% (wagowo) stabilizatora, już po 500 godzinach wykazują w fadeometrze silne zabarwienie.

Według wynalazku sposób stabilizowania na działanie światła bezkształtnych polamidów, zwłaszcza polamidów ze związków dwuaminowych i aromatycznych kwasów dwukarboksylowych polega na tym, że do masy poliamidu o odpowiedniej lepkości wprowadza się ciężki stabilizator chroniący przed działaniem światła lakton kwasu C_3-C_5 w ilości odpowiedniej do uzyskania produktu końcowego zawierającego 0,3—5,5% wagowych laktonu. Jako odpowiednie stosuje się np. γ — butyrolakton, γ — walerolakton, δ — walerolakton i korzystnie β — propiolakton. Dodatek stabilizatora powoduje, że masa do wytłaczania wykazuje szczególnie dobrą odporność na działanie światła. Można więc przerabiać sposobem wtryskiwania i wytłaczania na grubościennę, wysoce przezroczyste kształtki.

Dalsza zaleta polega na tym, że wymienione laktony są płynne w temperaturze otoczenia i stąd dają się z łatwością wprowadzać do polimerów.

Przykład I. Poliamid o lepkości 92—116 wytworzony z kwasu tereftalowego i 2,2,4- i/ albo 2,4,4-trójmetyloheksametylenodwuaminy miesza się z 1% wagowym sproszkowanego lub zgranulowanego β — propiolaktonu w mieszalniku wirującym, po czym otrzymaną mieszaninę kompunderuje się w stanie stopionym, za pomocą wytłaczarki jednoślindakowej w dojrzewalni (R 45) w następujących warunkach.

Liczby lepkości oznaczano według norm DIN w 0,5% (wagowo) roztworze m-krezolu w temperaturze 25°C.

Rozkład temperatury:

Strefa 1 = przy wejściu 250°C
Strefa 2 270°C

Strefa 3 270°C
Strefa 4 270°C
Strefa 5 260°C

Sprężanie w przenośniku ślimakowym — 1:1,7.

5 Liczba obrotów przenośnika ślimakowego — 30 na minutę.

Moc napędowa 4,5 A.

Przykład II. Poliamid otrzymany z estru dwumetylowego kwasu tereftalowego i 2,2,4- i/ albo 2,4,4-trójmetyloheksametylenodwuaminy o lepkości 125 zwilża się 0,5% (wagowo) betapropiolaktonem i następnie miesza w mieszalniku wirującym. Mieszaninę tę łączy się w stanie stopionym za pomocą zespołu ślimakowego, jak opisano w przykładzie I, w następujących warunkach:

Rozdział temperatury:

20 Strefa 1 = przy wejściu 250°C
Strefa 2 260°C
Strefa 3 250°C
Strefa 4 240°C
Strefa 5 240°C

25 Przykład III. Poliamid otrzymany z dwumetylotereftalanu z 4,4-dwumetylo-1,7-dwuaminooktanu o lepkości 112 zadaje się 5% (wagowo) γ — butyrolaktonem i po wewnętrznym zmieszaniu w szybkoobrotowym mieszalniku wirującym kompunderuje się w następujących warunkach w zespole ślimakowym, jak np. opisano w przykładzie I.

Rozmieszczenie temperatury:

35 Strefa 1 = przy wejściu 210°C
Strefa 2 220°C
Strefa 3 220°C
Strefa 4 220°C
Strefa 5 210°C

40 Przykład IV. W sposób jak opisano w przykładzie III, ale z tą różnicą, że zamiast γ — butyrolaktonu wprowadza się 1% (wagowo) δ — walerolaktonu i w następującej temperaturze kompunderuje w stanie roztopionym.

45 Rozmieszczenie temperatury:

50 Strefa 1 = przy wejściu 240°C
Strefa 2 250°C
Strefa 3 250°C
Strefa 4 240°C
Strefa 5 230°C

Stabilizowane masy do wytłaczania wytworzone według przykładów I—IV można przetwarzać w temperaturze 250—280°C, na 2 mm grubości płyty próbne w agregatach ślimakowo-wtryskowych.

55 Badanie zachowania się tych płyt narażonych na działanie światła przeprowadza się w fedeometrze i weterometrze.

60 Rozmieszczenie temperatury:

65 Strefa 1 = przy wejściu 240°C
Strefa 2 250°C
Strefa 3 250°C
Strefa 4 240°C
Strefa 5 230°C

Otrzymane według przykładów I—IV stabilizowane masy do wytłaczania można przerabiać w zakresie temperatury od 250—280°C na płytki próbne o grubości 2 mm w zespołach ślimakowo-wtryskowych. Badanie zachowania się płytek próbnych na

działanie światła przeprowadza się w fadeometrze i weterometrze.

Otrzymane wyniki podano w następującej tabeli w porównaniu z danymi dotyczącymi dodatku środków ochronnych przeciw działaniu światła.

Tablica

	Poliamid z kwasu tereftalowego i 2,2,4/2,4,4-trójmetyloheksametylenodwuaminy + 1% (wagowo) beta-propiolaktanu	Poliamid z estru dwumetylowego i 2,2,4/2,4,4-trójmetyloheksametylenodwuaminy + 0,5% (wagowo) beta-propiolaktanu	Poliamid z estru dwumetylowego kwasu tereftalowego i 4,4-dwumetylo-1,7-dwuamino-oktanu + 5% (wagowo) gamma-butyrylaktanu	Poliamid z estru dwumetylowego kwasu tereftalowego i 4,4-dwumetylo-1,7-dwuaminooktanu + 1% (wagowo) delta-walerolaktanu
Próba naświetlania w fadeometrze				
Godziny				
500	niezmieniona	niezmieniona	niezmieniona	niezmieniona
1000	"	"	nieznaczne pogłębienie barwy	nieznaczne pogłębienie barwy
1500	ledwo dające się rozpoznać pogłębienie barwy	ledwo dające się rozpoznać pogłębienie barwy	"	"
2000			"	"
Próba naświetlania w weterometrze				
500	niezmieniona	niezmieniona	niezmieniona	niezmieniona
1500	"	"	"	"
2000	"	"	"	"
3000	"	"	pogłębienie barwy	pogłębienie barwy

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób stabilizowania na działanie światła bezpostaciowych poliamidów, zwłaszcza poliamidów ze związków dwuaminowych i aromatycznych kwasów dwukarboksylowych, **znamienny tym**, że do masy poliamidu o odpowiedniej lepkości wprowadza się

jako stabilizator chroniący przed działaniem światła, lakton kwasu $C_3 - C_5$ w ilości odpowiedniej do uzyskania produktu końcowego zawierającego 0,3—5,5% wagowych laktonu.

10 2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako lakton kwasu $C_3 - C_5$ wprowadza się beta-propiolaktan.