



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

206 317

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlásené 25 10 79

(21) (PV 7229-79)

(51) Int. Cl.³ C 08 G 69/14
C 08 G 69/42
C 09 K 11/18

(40) Zverejnené 29 08 80

(45) Vydané 01 10 83

(75)

Autor vynálezu GALLOVIČ JÁN ing., KVARDA VLASTISLAV ing. POPRAD
HVAŠTIJOVÁ MÁRIA RNDr.CSc. a KOHOUT JIRÍ doc.RNDr.CSc., BRATISLAVA

(54) Polyamidy, najmä vlákna so zvýšenou odolnosťou voči degradačným účinkom tepla a svetla

1

Vynález pojednáva o polyamidoch, najmä polykaprolaktáme, so zvýšenou odolnosťou voči degradačným účinkom tepla a svetla, aplikáciou komplexnej zlúčeniny medi s furylbenzimidazolom.

Zvýšenie odolnosti polyamidových vlákien voči nepriaznivým účinkom tepla, svetla a poveternostných vplyvov je prakticky už od zahájenia ich výroby jedným z prvoradých problémov pri predižovaní doby ich použiteľnosti. V priebehu vývoja nových technológií výroby polyamidových vlákien sa našlo veľké množstvo účinných ochranných látok, avšak iba niektoré z nich našli uplatnenie vo veľkoprevádzkovom merítke. Používané stabilizátory pôsobia ako prostriedky zvyšujúce odolnosť polyamidových vlákien voči účinkom tepla alebo svetla, prípadne majú univerzálny charakter. Medzi stabilizátory s univerzálnym charakterom môžeme zaradiť aj niektoré komplexné zlúčeniny kovov, hlavne medi. Ich aplikácia patrí medzi najefektívnejšie spôsoby stabilizácie polyamidov, nakoľko vzhľadom na ich vysokú účinnosť postačuje použitie niekoľkonásobne menšieho množstva ako pri aplikácii známych organických zlúčenín.

Pri výbere stabilizačných látok nie sme viazaní iba podmienkami výroby vlákien a účinnosťou stabilizátora, ale je potrebné prispôsobiť sa aj podmienkam ďalšieho spracovania vlákien a účelu ich použitia. Tak napríklad pri výrobe kordových vlákien je nutné posúdiť

208 317

vplyv stabilizátorov nielen z hľadiska zvýšenia odolnosti vlákien voči tepelnej degradácii, ale aj z hľadiska dynamických únavných hodnôt vlákna a adhézie ku gume.

V našich výrobných podmienkach je použitie univerzálneho stabilizačného systému najvýhodnejšie, nakoľko by pri použití špecifických teplo alebo svetlostabilizátorov pri prechode výroby z jedného druhu stabilizovaného vlákna na druhý dochádzalo k značným surovinným stratám a k stratám výrobných kapacít.

Zistili sme, že medzi takéto univerzálne stabilizátory patrí aj komplexná zlúčenina furylbenzimidazolu s meďou. Táto zlúčenina poskytuje polyamidom, zvlášť vláknam, veľmi dobrú odolnosť voči teplo a svetlodegradácii. Ukázalo sa, že najvýhodnejšie je aplikovať komplexnú zlúčeninu medi s furylbenzimidazolom v množstve zodpovedajúcom 20 až 250 ppm medi v polyamide.

Uvedený stabilizačný systém sa môže pridávať v ktoromkoľvek technologickom uzle výroby polyamidov, s výhodou pred polymerizáciou alebo do polyméru pred zvlákňovaním. Pridávanie komplexu medi s furylbenzimidazolom pred polymerizáciou je umožnené jeho dostatočnou termickou stálosťou v podmienkach polymerizácie, ako sme zistili zo záznamov diferenciálnej termickej analýzy.

Pri aplikácii stabilizátorov je veľmi dôležité zistenie korozívnych účinkov stabilizačného systému na konštrukčný materiál technologického zariadenia v podmienkach výroby polyamidových vlákien. Ako sme zistili v laboratórnych podmienkach, korozívne účinky spomínaného systému na konštrukčný materiál ČSN 17 246 po 1000 hodinách pôsobenia sú zanedbateľné.

Príprava komplexnej zlúčeniny medi s furylbenzimidazolom spočíva v rozpustení 11 g o-fenyléndiamínu v 200 cm³ metanolu. Roztok pridáme k roztoku 27 g octanu meďnatého v 500 cm³ vody. Roztoky zmiešame a k zmesi pridáme 11 g furfurolu v 125 cm³ metanolu. Zmes dáme na vyhriaty vodný kúpeľ a necháme za občasného pretrepiania reagovať. Zakrátko sa začína vylučovať meďná zlúčenina. Keď roztok nad zrazeninou stratil modré sfarbenie, odsajeme vzniknutý meďný komplex, premyjeme ho viackrát vodou a zmesou vody a metanolu v pomere 1:1. Necháme vysušiť v exikátore a dosušiť v sušiarňi pri teplote 110 až 120 °C.

Zloženie	% Cu	% C	% H	% N
teoretické	25,77	53,17	2,88	11,35
nájdene	26,23	52,13	2,88	12,01

Zlúčenina je slabo rozpustná v metanole, etanole, acetóne a rozpustná v dimetylformamide, dimetylsulfoxide a dioxane. Termicky sa zlúčenina začína rozkladať pri teplote 260 °C. Keďže sa jedná o zlúčeninu Cu /I/ a vzhľadom na stechiometrické zloženie je

najpravdepodobnejšie, že zlúčenina má lineárnu štruktúru pozostávajúcu z polymérnych kľukatých reťazcov. Ligand je viazaný v podstate mostíkovo na dva atómy Cu /I/ cez dva atómy dusíka päťčlenného imidazolového kruhu.

Predmetom tohoto vynálezu sú polyamidy stabilizované voči degradačným účinkom svetla a tepla vyznačujúce sa tým, že pozostávajú z polyamidu s prídavkom komplexnej zlúčeniny medi s furylbenzimidazolom v množstve zodpovedajúcom 20 až 250 ppm medi na váhu polyamidu. Uvedený stabilizačný systém možno aplikovať v ktoromkoľvek štádiu výroby polyamidov, s výhodou pred polymerizáciou.

Príklad 1

Na vysušený polyamidový granulát s relatívnou viskozitou 2,9 /20 °C, H₂SO₄/sme naniesli poprašením komplexnú zlúčeninu medi s furylbenzimidazolom v takom množstve, aby celkový obsah medi v polyamide bol 80 ppm. Takto upravený granulát sa zvlákni bežným extrudérovým spôsobom. Po následnom vydížení sme získali vlákna s relatívnou pevnosťou v ťahu 6,3 cN/dtex a ťažnosťou 31,2 %.

Takto stabilizované polyamidové vlákno bolo podrobené tepelnej degradácii v teplovzdušnom sterilizátore s nútenou cirkuláciou vzduchu pri teplote 177 °C po dobu 16 hodín.

Odolnosť vlákien voči fotodegradácii bola sledovaná ožarovaním v prístroji Xenotest počas 1250 hodín.

Zbytková pevnosť vlákien po termickom namáhaní bola 96,8 %, ťažnosť 23,8 %. Po fotodegradácii v Xenoteste zbytková pevnosť bola 82,2 % a ťažnosť 19,3 %.

Vlákna pripravené tým istým spôsobom bez prídavku stabilizátora vykazovali po tepelnom namáhaní zbytkovú pevnosť 8,8 % a ťažnosť 2,6 %. Po vystavení v Xenoteste bola zbytková pevnosť 12,1 % a ťažnosť klesla na 10,5 %.

Príklad 2

Do polymerizačnej násady 200 kg ϵ -kaprolaktámu sme pridali okrem iniciátora polymerizácie a stabilizátora mol. hmotnosti aj komplexnú zlúčeninu medi s furylbenzimidazolom v množstve 0,04 % hmot. Po ukončení polymerizácie sme zo získaného granulátu bežným spôsobom pripravili vlákno, ktoré malo rel. pevnosť v ťahu 6,7 cN/dtex a ťažnosťou 28 %.

208 317

Toto vlákno bolo vystavené termo a svetlodegradácii ako v príklade 1.

Po tepelnom namáhaní vlákno vykazovalo zbytkovú pevnosť 91,5 % a ťažnosť 20,1 %.

Po namáhaní v Xenoteste malo zbytkovú pevnosť 81,9 % a ťažnosť 21,2 %.

Vlákná pripravené tým istým spôsobom bez prídavku stabilizátora po tepelnom namáhaní vykazovali zbytkovú pevnosť 9,1 % a ťažnosť 4,2 %. Po vystavení v Xenoteste bola zbytková pevnosť 11,8 % a ťažnosť klesla na 11,2 %.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Polyamidy, najmä vlákna, so zvýšenou odolnosťou voči degradačným účinkom tepla a svetla, vyznačujúce sa tým, že pozostávajú z polyamidu a prídavku komplexnej zlúčeniny medi a furylbenzimidazolom v množstve zodpovedajúcom 20 až 250 ppm medi na váhu polyamidu.