



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

208 634

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 20 12 79

(21) PV 9078-79

(51) Int. Cl.³ D 01 F 1/10
C 08 K 5/34

(40) Zverejnené 31 10 80

(45) Vydané 01 12 83

(75)

Autor vynálezu GALLOVIČ JÁN Ing. a KVARDA VLASTISLAV Ing., POPRAD

(54) Tepelne a svetelne stabilizované polyamidy, najmä vlákna.

1

Vynález pojednáva o tepelne a svetelne stabilizovaných polyamidoch, najmä vláknach, pripravených aplikáciou komplexnej zlúčeniny medi.

Zvýšenie odolnosti polyamidových vlákien voči nepriaznivým účinkom svetla, tepla a poveternostných vplyvov je prakticky už od zahájenia ich výroby jedným z prvoradých problémov pri predížovaní 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

208 834

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 a svetlostabilizátorov pri prechode výroby z jedného druhu stabilizovaného vlákna na druhý dochádzalo k značným surovinovým stratám a k stratám výrobných kapacít.

Predmetom tohoto vynálezu sú polyamidy stabilizované voči degradačným účinkom tepla a svetla vyznačujúce sa tým, že pozostávajú z polyamidu a prídavku meďnatého komplexu N-metyl-2-merkaptobenzimidazolu v množstve zodpovedajúcom 20-250 ppm medi na hmotnosť polyamidu. Uvedený stabilizačný systém možno aplikovať v ktoromkoľvek štádiu výroby polyamidov, s výhodou pred polymerizáciou.

Zistili sme, že medzi takéto univerzálne stabilizátory patrí aj meďnatý komplex N-metyl-2-merkaptobenzimidazolu. Táto zlúčenina poskytuje polyamidom, zvlášť vláknám, veľmi dobrú odolnosť voči teplo a svetlodegradácii. Ukázalo sa, že najvýhodnejšie je aplikovať uvedenú komplexnú zlúčeninu v množstve zodpovedajúcom 20-250 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 meďnatého komplexu N-metyl-2-merkaptobenzimidazolu 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 technologických zariadení 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 spomínaného komplexu spočíva v tom, že v 1000 ml čistého etanolu /70%/ rozpustíme 50 g rekryštalizovaného N-metyl-2-merkaptobenzimidazolu. Za miešania a varu pod spätným chladičom postupne pridávame 200 ml etanolickeho roztoku chloridu meďnatého /celkove 20,5 g/. Po pridaní všetkého CuCl_2 varíme zmes ešte asi hodinu. Nakoniec vylúčenu klkovitú zrazeninu prefiltrujeme a niekoľkokrát premyjeme destilovanou vodou. Výťažky sa pohybujú okolo 70-75 %. Predpokladaný vzorec meďnatého komplexu N-metyl-2-merkaptobenzimidazolu je $[\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{S}/2-\text{Cu}]$, ktorý je sivomodrej farby. Rozpúšťa sa v dimetylformamide a roztavenom kaprolaktáme.

Príklad 1

Na vysušený polyamidový granulát s relatívnou viskozitou 2,9 /20°C, H₂SO₄/ sme naniesli poprášením mednatý komplex N-metyl-2-merkaptobenzimidazolu v takom množstve, aby celkový obsah medi v polyamide bol 80 ppm. Takto upravený granulát sa zvlákni bežným extrudérovým spôsobom. Po následnom džížení sme získali vlákna s relatívnou pevnosťou v ťahu 6,8 cN/dtex a ťažnosťou 28,2 %.

Takto stabilizované polyamidové vlákno bolo podrobené tepelnej degradácii v teplovzdušnom sterilizátore s nútenou cirkuláciou vzduchu pri 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 80,5 %, ťažnosť 29,0 %. Po fotodegradácii v Xenoteste zbytková pevnosť bola 73,7 % a ťažnosť 13,2 %.

Vlákna pripravené tým istým spôsobom bez prídavku stabilizátora vykazovali po tepelnom namáhaní zbytkovú pevnosť 6,5 % a ťažnosť 2,35 %. Po vystavení v Xenoteste bola zbytková pevnosť 12,2 % a ťažnosť klesla na 2,9 %.

Príklad 2

Do polymerizačnej násady 200 kg ε-kaprolaktámu sme pridali okrem iniciátora polymerizácie a stabilizátora mol. hmotnosti aj mednatý komplex N-metyl-2-merkaptobenzimidazolu v množstve 0,07 % hmot. Po ukončení polymerizácie sme zo získaného granulátu bežným spôsobom pripravili vlákno, ktoré malo rel.pevnosť v ťahu 6,7 cN/dtex a ťažnosť 28,5 %.

Vlákna boli vystavené termo a svetlodegradácii ako v príklade 1.

Po tepelnom namáhaní vlákna vykazovali zbytkovú pevnosť 82,9 % a ťažnosť 27,9 %. Po namáhaní v Xenoteste bola zbytková pevnosť 75,7 % a ťažnosť 15,0 %.

Vlákna pripravené tým istým spôsobom bez prídavku stabilizátora vykazovali po tepelnom namáhaní zbytkovú pevnosť 7,2 % a ťažnosť 3,5 %. Po vystavení v Xenoteste bola zbytková pevnosť 10,2 % a ťažnosť klesla na 13,1 %.

208 834

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Tepelne a svetelne stabilizované polyamidy, najmä vlákna, vyznačené tým, že pozostávajú z polyamidu a prídavku meďnatého komplexu N-metyl-2-merkaptobenzimidazolu v množstve zodpovedajúcom 20-250 ppm meď na hmotnosť polyamidu.