

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATEKTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

76743

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 29.03.1973 (P. 161592)

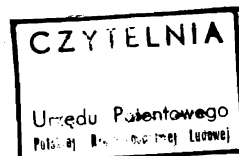
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.04.1974

Opis patentowy opublikowano: 30.07.1976

MKP C08g 43/00
C08g 51/58

Int. Cl.² C08K 5/16



Twórcy wynalazku: Irena Penczek, Jan Biały, Teresa Jaczewska,

Teodor Rafałowicz

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska)

Sposób otrzymywania barwnego, termicznie stabilnego polioksyfenylenu i jego mieszanek z innymi termoplastami

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania barwnego, termicznie stabilnego polioksyfenylenu i jego mieszanek z innymi termoplastami.

Wiadomo, że polioksyfenyleny, na przykład poli-2,6-dwumetylo-1,4-oksyfenylen, poli-2-metylo-6-izopropyl-1,4-oksyfenylen lub poli-2,6-dwufenylo-1,4-oksyfenylen lub ich mieszanki z innymi termoplastami są odporne w temperaturze ok. 400°C jedynie w atmosferze azotu. W atmosferze powietrza już w znacznie niższej temperaturze zaczynają się utleniać. W temperaturze przetwórstwa (270–330°C) proces ten przebiega szybko powodując sieciowanie, zmniejsza się wówczas płynność stopu polimeru. Zjawisko to utrudnia przetwórstwo oraz pogarsza własności mechaniczne końcowego produktu.

Polioksyfenyleny zawierają zawsze śladowe ilości metali na przykład: miedzi, kobaltu, manganu, niklu, żelaza, chromu, jako pozostałości składników katalizatora. Metale te obecne w polimerze, nawet w śladowych ilościach, są katalizatorami procesów degradacji w warunkach przetwórstwa.

Dla poprawienia termostabilności polioksyfenylenu i jego mieszanek z innymi termoplastami, jak na przykład: polistyrenem i jego kopolimerami blokowymi i lub szczepionymi kauczukiem i lub polihydroksyeterem i lub polisulfonami aromatycznymi, polietylenem, terpolimerami: styren-akrylonitryl-butadien, wprowadza się do nich stabilizatory typu antyutleniaczy najczęściej związki organiczne azotu, siarki, boru i fosforu. Wyżej wymienione związki poprawiają stabilność termiczną, lecz nie dezaktywują ujemnego działania soli metali w warunkach przetwórstwa.

Nieoczekiwanie okazało się, że wybitną poprawę stabilności termicznej, mierzoną wskaźnikiem szybkości płynięcia stopu polimeru, ilością żelu i lepkością istotną polioksyfenylenów i ich mieszanek z innymi termoplastami, można uzyskać przez zastosowanie jako związków, wiążących metale – ftalocyjaniny i ftalonitryle.

Jednocześnie okazało się, że dzięki wprowadzeniu ftalocyjanin i lub ftalonitryli do polioksyfenylenów uzyskuje się nie tylko poprawę stabilności termicznej, ale również nadaje się polimerowi pożądaną barwę w zakresie od zielonej do niebieskiej w zależności od ilości ftalocyjaniny, jak również od rodzaju metalu w polimerze.

Ftalocyjaniny i ftalonitryle, które w warunkach przetwórstwa łączą się z metalami i stają się barwnikami

polioksyfenylenu, wprowadza się do polimeru ogólnie znanymi metodami. Otrzymuje się w ten sposób mieszanki o termostabilności lepszej, jak przy stosowaniu stabilizatorów opisanych w literaturze.

Dodatek ftalocyjanin i lub ftalonitryli w ilościach stechiometrycznych do zawartości metalu w polimerze wraz z typowymi antyutleniaczami, wpływa na poprawę stabilności termicznej i daje małe zmiany: wskaźnika szybkości płynięcia [WSP], lepkości istotnej $[\eta]$, zmniejsza zawartość żelu w polimerze, zapewniając tym samym bardzo dobre własności przetwórcze polimeru oraz czystą, żywą, stabilną barwę w temperaturze przetwórstwa jak i eksploatacji.

Sieciovanie polioksyfenylenu lub jego mieszanek z innymi termoplastami, następuje bezpośrednio po rozpoczęciu ogrzewania. Dodatek ftalocyjanin łącznie z antyutleniaczami znacznie przedłuża czas stabilności polimeru, co można stwierdzić badając ilościowo zawartość frakcji nierozpuszczalnej w polimerze po ogrzaniu.

Stabilność termiczną mieszanki bez stabilizatora i z dodatkiem ftalocyjanin i lub ftalonitryli badano przez pomiar zmian wskaźnika szybkości płynięcia stopu, zmian lepkości istotnej, polimeru po jego przetłoczeniu oraz zawartości frakcji usieciovanej.

Zmianę płynności polimeru stwierdzono wyznaczając wskaźniki szybkości płynięcia w stanie stopionym mieszanek bez stabilizatorów i z dodatkiem stabilizatorów. Oznaczenie wykonywano w plastometrze wytłaczającym, zgodnie z opisem podanym w normie PN-62/C-89069. Przebieg pomiaru wykonywano w temperaturze 300°C i przy obciążeniu 10 kG i zastosowaniu dyszy o średnicy 2 mm i długości 8 mm.

Badanie lepkości istotnej prowadzono w temperaturze 25°C w chloroformie w zmodyfikowanym wiskozymetrze Ubelhoda'a z zawieszonym poziomem.

Przed badaniem zmian lepkości, polimer ogrzewano w temperaturze 300°C w czasie 30 i 60 minut. Jednocześnie z badaniem zmian lepkości istotnej, prowadzono ilościowe oznaczenia frakcji usieciovanej, metodą grawimetryczną. Polimer po różnym czasie ogrzewania rozpuszczano w ściśle określony sposób w chloroformie, sączono na sączku Schotta i wagowo oznaczano część nierozpuszczalną.

Ftalocyjanina najlepiej działa z takimi antyutleniaczami jak aminy aromatyczne, a zwłaszcza 2-naftylo-amina, dwu- β -naftylo-p-fenylene-dwuamina, tioestrami kwasów dwukarboksylowych, fosforynami trójfenyli i pochodnymi kwasu borowego.

Jako ftalocyjaniny stosuje się ftalocyjaninę wolną od metalu do bezpośredniego wiązania metalu i ftalocyjaninę miedzi i lub chlorowaną ftalocyjaninę miedzi i lub ftalocyjaninę chlorobromomiedziową. Uzyskuje się wówczas pogłębienie barwy od zielonej do niebieskiej. Błękity ftalocyjaninowe przewyższają odpornością termiczną i intensywnością barwy niebieskie pigmenty organiczne. Przytoczone przykłady ilustrują efekty uzyskane dzięki zastosowaniu związków podanych w opisie.

Przykład I. Do mieszalnika wprowadza się w częściach wagowych: 100 poli-2,6-dwumetylo-1,4-oksyfenylenu, zawierającego 0,01% miedzi, 0,5 2-dwu-naftylo-p-fenylene-dwuaminy, 0,08 ftalocyjaniny wolnej od metalu, 0,02-ftalocyjaniny miedzi, 0,3 – bieli tytanowej. Po wymieszaniu i uzyskaniu homogenicznej mieszanki, przetłacza się ją w temperaturze 300°C w plastometrze wytłaczającym. Uzyskane wyniki podano w tabeli I.

Przykład II. Do mieszalnika wprowadza się w częściach wagowych: 70 poli 2,6-dwumetylo-1,4-oksyfenylenu zawierającego 0,005% miedzi, 30 polistyrenu szczepionego na kauczuku butadienowym, 0,5 naftylofenylo-p-fenylene-dwuaminy, 0,5 laurynianu dwutiotropionowego, 0,04 ftalocyjaniny wolnej od metalu, 0,1 ftalocyjaniny chlorobromomiedziowej. Po wymieszaniu i uzyskaniu homogenicznej mieszanki przetłacza się ją w temperaturze 280°C w plastometrze wytłaczającym. Uzyskane wyniki zestawiono w tabeli II.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania barwnego, termicznie stabilnego polioksyfenylenu i jego mieszanek z innymi termoplastami, polegający na wprowadzaniu do polimerów stabilizatorów, **znamienny tym**, że jako barwnik i stabilizator stosuje się ftalocyjaninę i/lub ftalonitryl w ilościach stechiometrycznych do ilości metalu obecnego w polimerze, same lub w połączeniu z innymi stabilizatorami.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako ftalocyjaninę stosuje się ftalocyjaninę i jej halogeno-pochodne pozbawione metalu i lub ftalonitryl i ftalocyjaninę zawierającą metale.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako inne stabilizatory współdziałające z ftalocyjaninami stosuje się aminy aromatyczne, pochodne p-fenylene-dwuaminy, tioestry kwasów dwukarboksylowych, fosforyny, fosforoamidy w ilościach od 0,1–2% wagowych na polimer.

4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako składniki mieszanek obok polioksyfenylenów, stosuje się polistyren, polietylen, polihydroksyeter, polisulfony aromatyczne i lub kopolimery styrenu z kauczukiem blokowe i lub szczepione i lub kauczuk.

Tabela I.

	[η] dl/g proszku	Barwa	WSP, g/10 min ogrzewany w 300°C		Zawartość żelu % wag, 30 min	[η] dl/g wytłoczek po 60 min ogrzewania
			30 min	60 min		
Polioksyfe- nylen	0,40	ciemno burszt.	1,5	0,8	3,5	0,50
Polioksyfenylen zawierający ftalo cyjaninę	0,40	zielona	1,8	1,6	—	0,43

Tabela II.

	[η] dl/g proszku	WSP, g/10 min i barwa po ogrzewaniu w 280°C		Zawartość żelu po 60 min ogrzew. % wag.	[η] dl/g wytłoczki
		30 min	60 min		
Polioksyfenylen + polistyren bez ftalocyjanin	0,56	3,4 ciemno burszt.	2,2	0,5	0,59
Polioksyfenylen + polistyren z ftalocyjaniną	0,56	4,3 niebieska	4,0	—	0,56