

1

DO1f, 7/02

Opublikowano dnia 20 marca 1963 r.



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 46672

DO1f 7/02

Kl. 29 b, 3/65
Kl. internat. D 01 f

Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Mediolan, Włochy

Sposób wytwarzania włókien tekstylnych z mieszanin na podstawie poliolefin

Patent trwa od dnia 12 lutego 1960 r.

Pierwszeństwo: 17 lutego 1959 r. (Włochy).

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania zdolnych do barwienia się włókien tekstylnych mieszanin na podstawie poliolefin.

W patencie francuskim nr 1.910.703 opisano sposób polepszania zdolności do barwienia się włókien poliolefinowych polegający na mieszanii poliolefin z jednym lub kilkoma polimerami (rozpuszczalnymi lub dyspergującymi w poliolefinach w stanie stopionym), tłoczeniu mieszaniny, a następnie rozciąganiu i wykończaniu otrzymanych włókien w zwykły sposób.

Modyfikatory te jednakże muszą posiadać ciężar cząsteczkowy nie mniejszy od 1000, temperaturę przemiany 2-go rzędu niższą od temperatury topnienia poliolefin i nierozpuszczalność w wodzie podczas mieszania lub po wytłoczeniu.

Takimi związkami działającymi jako modyfikatory są polialkilenoinminy.

Stwierdzono, że jest bardzo korzystnie tłoczyć mieszaniny poliolefin, szczególnie izotaktyczny

polipropylen, otrzymany przez polimeryzację przy zastosowaniu stereospecyficznych katalizatorów lub poliolefin składających się zasadniczo z liniowego polietylenu, z polialkilenoinminami w obecności małej ilości czynnika dyspergującego, to znaczy substancji ułatwiającej dyspersję polialkilenoinminy w stopionej masie. W istocie stwierdzono, że jest bardzo wiele substancji, które nie posiadają wyżej wymienionych cech, uważanych za niezbędne dla modyfikatora, to znaczy wysokiego ciężaru cząsteczkowego, temperatury przemiany 2-go rzędu niższej temperatury topnienia poliolefin, nierozpuszczalności w wodzie, lecz mimo to sprzyjają homogenizacji stopionej masy, ponieważ są zdolne do jednorodnego mieszania się zarówno z poliolefiną jak i polialkilenoinminą albo mieszają się lub w wysokim stopniu dyspergują w stopionej masie; ponadto substancje te mogą chronić polialkilenoinminę przed niekorzystnym zjawiskiem ter-

micznego rozkładu w trakcie wytłaczania, który powoduje zmiany zabarwienia mieszaniny, wydzielanie się produktów gazowych i zmiany ciętaru cząsteczkowego.

Z substancji odpowiednich jako czynniki dyspergujące, których ciężar cząsteczkowy nie jest szczególnie wysoki i w każdym razie niższy od 1000, i które nie wykazują temperatury przemiany 2-go rzędu szczególnie odpowiednimi są: alkohol cetylowy, alkohol stearylowy; kwas stearynowy, kwas tereftalowy; stearynian winylowy, estry mono-, dwu- i trójstearynowe gliceryny, stearynian monoetanolaminy; amid kwasu stearynowego, N-dwuetanolamid kwasu laurynowego, kalafonia, alifatyczne aminy o liczbie atomów węgla 6—30, produkty kondensacji tlenku etylanu z alkoholem, aminami lub fenolami; poliestry, zwłaszcza uzyskane z bezwodnika kwasu maleinowego i glikolu etylenowego, poliamidy, zwłaszcza otrzymane z adypinianu sześciometylenodwuaminy, polistearoamid, kwas poliakrylowy; polistyren, kopolimery, akrylonitrylu ze styrenem; polimery terpenowe.

Czynnik dyspergujący można dodawać do poliolefin, do których jest już dodana polialkilenamina, przed tłoczeniem lub można dodawać go oddzielnie do polialkilenimini i mieszaninę polialkilenimini i czynnika dyspergującego dodać do poliolefin.

Składniki tej mieszaniny mogą być mieszane początkowo w temperaturze pokojowej w urządzeniu Werner'a, w młynie kulowym lub podobnym urządzeniu.

Mieszaninę można następnie granulować w urządzeniu zaopatrzonym w sito lub pokruszyć, po czym tłoczy się je w urządzeniu do przedzenia stopu.

Wyroby kształtowane np. nici można wytwarzać sposobem, w którym mieszaninę otrzymuje się w stanie stopionym i nadaje jej kształt przez wytłaczanie. Po tym wyroby te można traktować wodnym roztworem formaldehydu.

Otrzymane włókna mogą składać się z jednej lub wielu nitek. Mogą być one stosowane do wytwarzania ciągłych lub ciętych włókien oraz włókien ciętych o dużych rozmiarach. Włókna składające się z jednej lub wielu nitek można poddawać traktowaniu (takiemu jak traktowanie formaldehydem), które powoduje, że polialkilenamina staje się nierozpuszczalna w wodzie.

Mieszaniny, które stosuje się w sposobie według wynalazku mogą się składać z 99—75% polipropylenu, 0,9—15% polialkilenimini i 0,1—10% czynnika dyspergującego.

Następujące przykłady wyjaśniają wynalazek, nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. W młynie kulowym sporządza się mieszaninę z 96 g krystalicznego polipropylenu, 3 g polietylenimini i 1 g kwasu stearynowego. Stosowany polipropylen posiada następujące właściwości:

lepkość istotna $[\eta]$	1.19
pozostałość po ekstrakcji heptanem	96,1%
zawartość popiołu	0,18%

Mieszaninę przedzie się w urządzeniu laboratoryjnym do przedzenia stopu w następujących warunkach:

dysza	1/0.8x16 mm
temperatura tłoczenia	200°C
ciśnienie	1.5 kg/cm ²
szybkość nawijania	186 mm/min

Otrzymane włókna po rozciąganiu w stosunku 1:5 w urządzeniu laboratoryjnym wykazują następujące właściwości:

wytrzymałość na zerwanie	3,46 g/den
wydłużenie	15,5%

Przez barwienie następującymi barwnikami kwasowymi do welny:

zółcień kwasowa 2G
czerwień kwasowa B
błękit alizarynowy BE

otrzymuje się intensywne zabarwienie.

Przykład II. Z 96 g krystalicznego polipropylenu, o właściwościach takich samych jak w przykładzie I, 1,3 g polialkilenimini i 1 g amidu kwasu stearynowego sporządza się mieszaninę w temperaturze pokojowej w młynie kulowym. Tę mieszaninę przedzie się w laboratoryjnym urządzeniu do przedzenia stopu w następujących warunkach:

dysza	1/0.8x16 mm
temperatura tłoczenia	200—205°C
ciśnienie	2,8—3,1 kg/cm ²
szybkość nawijania	27 m/min.

Włókna ogrzewa się do wrzenia w ciągu 10 minut w 10%-wym wodnym roztworze formaldehydu, po czym soplukuje je; przez barwienie następującymi barwnikami kwasowymi do welny:

zółcień kwasowa 2G
czerwień kwasowa B
błękit alizarynowy BE

otrzymuje się intensywne zabarwienie.

Przykład III. Z 96 g krystalicznego polipropylenu o właściwościach takich samych jak w przykładzie I, 3 g polietylenoiminy i 1 g estru dwustearynowego gliceryny wytwarza się mieszaninę w temperaturze pokojowej w młynie kulowym. Mieszaninę tę przedzie się w laboratoryjnym urządzeniu do przedzenia stopu, w następujących warunkach:

dysza	1/0,8x16 mm
temperatura tłoczenia	205°C
ciśnienie	2,8—4,45 kg/cm ²
szybkość nawijania	56,4 m/min.

Otrzymane włókna po rozciąganiu w stosunku 1:5 w urządzeniu laboratoryjnym wykazują następujące właściwości mechaniczne:

wytrzymałość na zerwanie	3,6 g/den
wydłużenie	27,8%

Przez barwienie następującymi kwasowymi barwnikami do wełny:

żółcień kwasowa 2G
czerwień kwasowa B
błękit alizarynowy BE

otrzymuje się intensywne zabarwienie.

Przykład IV. Z 96 g krystalicznego polipropylenu o takich samych właściwościach jak w przykładzie I, 3 g polietylenoiminy i 1 g estru trójstearynowego gliceryny sporządza się mieszaninę w temperaturze pokojowej w młynie kulowym. Mieszaninę przedzie się w urządzeniu laboratoryjnym do przedzenia stopu w następujących warunkach:

dysza	1/0,8x16 mm
temperatura tłoczenia	205°C
szybkość nawijania	27 m/min.

Przez barwienie następującymi kwasowymi barwnikami do wełny:

żółcień kwasowa 2G
czerwień kwasowa B
błękit alizarynowy SE

otrzymuje się stałe, intensywne zabarwienie.

Przykład V. Z 95,5 g krystalicznego polipropylenu, o właściwościach takich samych jak w przykładzie I, 3 g polipropylenoiminy, 1 g alkoholu stearylowego, 0,25 g TiO₂ jako czynnika nadającego matowość i 0,25 g trójfenylenonoylofosforynu, jako stabilizatora, sporządza się mieszaninę w temperaturze pokojowej w młynie kulowym. Mieszaninę przedzie się w laboratoryjnym urządzeniu do przedzenia stopu w następujących warunkach:

dysza	1/0,8x16 mm
temperatura tłoczenia	205°C
ciśnienie	1,5—2,8 kg/cm ²
szybkość nawijania	60—70 m/min.

Przez barwienie następującymi kwasowymi barwnikami do wełny:

żółcień kwasowa 2G
czerwień kwasowa B
błękit alizarynowy SE

otrzymuje się stałe, intensywne zabarwienie.

Przykład VI. Z 96 g krystalicznego polipropylenu o właściwościach takich samych jak w przykładzie I, 3 g polietylenoiminy i 1 g stearynianu winylu sporządza się mieszaninę w temperaturze pokojowej w młynie kulowym. Mieszaninę przedzie się w laboratoryjnym urządzeniu do przedzenia stopu w następujących warunkach:

dysza	1/0,8x16 mm
temperatura tłoczenia	205°C
szybkość nawijania	90 m/min.

Przez barwienie następującymi kwasowymi barwnikami do wełny:

żółcień kwasowa 2G
czerwień kwasowa B
błękit alizarynowy SE

otrzymuje się stałe, intensywne zabarwienie.

Przykład VII. Z 9,6 kg krystalicznego polipropylenu jak w przykładzie I, 0,3 kg polietylenoiminy i 0,1 kg produktów kondensacji tlenku etylenu z alkoholami, o liczbie atomów węgla 8—12 sporządza się mieszaninę w temperaturze pokojowej w młynie kulowym. Mieszaninę przedzie się w laboratoryjnym urządzeniu do przedzenia stopu w następujących warunkach:

dysza i średnica 0,8x16 mm otworów	60
temperatura głowicy	240°C
temperatura dyszy	230°C
temperatura sita	260°C
ciśnienie	50 kg/cm ²
szybkość nawijania	280 m/min.

Otrzymane włókna po rozciąganiu w stosunku 1:5,3 posiadają następujące właściwości:

wytrzymałość na zerwanie	3,11 g/den
wydłużenie	32,6%
pelzanie w temperaturze 20°C:	
z ciężarem 1 g/den	
po odkształceniu w ciągu 24 godzin	3,4%
po regeneracji w ciągu 24 godzin	0,3%

Przez barwienie następującymi kwasowymi barwnikami do wełny:

żółcień kwasowa 2G
czerwień kwasowa B
błękit alizarynowy SE

otrzymuje się stałe, intensywne zabarwienie.

Przykład VIII. Z 7,52 kg krystalicznego polipropylenu, 298 g polipropylenoiminy i 192 g alkoholu cetylowego sporządza się mieszaninę w temperaturze pokojowej w młynie kulowym. Propylen miał w tym przypadku następujące właściwości:

lepkość istotna $[\eta]$	1,31
pozostałość po ekstrakcji heptanem	93,2%
zawartość popiołu	0,024%

Mieszaninę przedzie się w laboratoryjnym urządzeniu do przedzenia stopu w następujących warunkach:

dysza: średnica 0,8x16	otworów 60
temperatura głowicy	240°C
temperatura dyszy	230°C
temperatura sita	260°C
ciśnienie	60 kg/cm ²
szybkość nawijania	245 m/min.

Otrzymane włókna po rozciąganiu w stosunku 1:4, posiadają następujące właściwości:

wytrzymałość na zerwanie	2,72 g/den
wydłużenie	27,1%

Przez barwienie następującymi kwasowymi barwnikami do wełny:

żółcień kwasowa 2G
czerwień kwasowa E
błękit alizarynowy SE
błękit alizarynowy ACF
czerwień alizarynowa R
fiolet alizarynowy A
zielen alizarynowa G

otrzymano stałe, intensywne zabarwienie.

Przykład IX. Z 96 g krystalicznego polipropylenu, 3 g polietylenoiminy i 1 g stearynianu monostanoloaminy sporządza się mieszaninę w temperaturze pokojowej w młynie kulowym. Polipropylen miał następujące właściwości:

lepkość istotna $[\eta]$	1,24
pozostałość po ekstrakcji heptanem	93,2%
zawartość popiołu	0,08%

Mieszaninę przedzie się w laboratoryjnym urządzeniu do przedzenia stopu w następujących warunkach:

dysza	1/0,8x16
temperatura tłoczenia	205°C
ciśnienie	2,13 kg/cm ²
szybkość nawijania	56,4 m/min.

Przez barwienie następującymi barwnikami kwasowymi do wełny:

żółcień kwasowa 2G
czerwień kwasowa B
czerwień alizarynowa R
fiolet alizarynowy A
błękit alizarynowy SE
błękit alizarynowy ACF
zielen alizarynowa G

otrzymuje się intensywne zabarwienie.

Przykład X. Z 96 g krystalicznego polipropylenu, 3 g polietylenoiminy i 1 g produktu kondensacji tlenu etylenu z alkoholami o 10—14 atomach węgla sporządza się mieszaninę w temperaturze pokojowej w młynie kulowym. Polipropylen miał następujące właściwości:

lepkość istotna $[\eta]$	0,96
pozostałość do ekstrakcji heptanem	94,8%
zawartość popiołu	0,029

Mieszaninę przedzie się w laboratoryjnym urządzeniu do przedzenia stopu w następujących warunkach:

dysza	1/0,8x16
temperatura tłoczenia	200°C
ciśnienie	1,26 kg/cm ²
szybkość nawijania	56,40 m/min.

Przez barwienie następującymi kwasowymi barwnikami do wełny:

żółcień kwasowa 2G
czerwień kwasowa B
czerwień alizarynowa R
fiolet alizarynowy A
błękit alizarynowy SE
błękit alizarynowy ACF
zielen alizarynowa G

otrzymuje się stałe intensywne zabarwienie.

Przykład XI. Z 96 g krystalicznego polipropylenu, 3 g polietylenoiminy i 1 g produktów kondensacji 5 moli tlenu etylenu z 1 molem aminy o 18 atomach węgla sporządza się mieszaninę w temperaturze pokojowej w młynie kulowym. Właściwości propylenu są takie same jak w przykładzie I.

Mieszaninę przedzie się w laboratoryjnym urządzeniu przedalniczym do przedzenia stopu w następujących warunkach:

dysza	1/0,8x16
temperatura tłoczenia	205°C
ciśnienie	1,31 kg/cm ²
szybkość nawijania	56,40 m/min.

Przez barwienie następującymi kwasowymi barwnikami do wełny:

żółcień kwasowa 2G
czerwień kwasowa B
czerwień alizarynowa R

fiolet alizarynowy A
błękit alizarynowy SE
błękit alizarynowy ACF
zieleń alizarynowa G

otrzymuje się stałe intensywne zabarwienie.

Przykład XII. Z 96 g krystalicznego polipropylenu takiego jak w poprzednich przykładach, 3 g polietylenoiminy i 1 g produktu kondensacji tlenku etylenu z oktylofenolem sporządza się mieszaninę w temperaturze pokojowej w młynie kulowym.

Mieszaninę przedzie się w laboratoryjnym urządzeniu do przedzenia stopu, w następujących warunkach:

dysza	1/0,6x16
temperatura tłoczenia	205°C
ciśnienie	2,44/kg/cm ²
szybkość nawijania	27 m/min.

Przez barwienie barwnikami według przykładów IX, X i XI otrzymuje się stałe, intensywne zabarwienie.

Przykład XIII. Z 96 g krystalicznego polipropylenu, 3 g polietylenoiminy i 1 g N-dwueta-nolamidu kwasu laurynowego sporządza się mieszaninę w temperaturze pokojowej w młynie kulowym. Właściwości polipropylenu są identyczne z podanymi w przykładzie IX. Mieszaninę przedzie się w laboratoryjnym urządzeniu do przedzenia stopu, w następujących warunkach:

dysza	1/0,8x16
temperatura tłoczenia	205°C
ciśnienie	1,5 kg/cm ²
szybkość nawijania	56,40 m/min.

Przez barwienie barwnikami według przykładów IX, X, XI i XII otrzymuje się stałe intensywne zabarwienie.

Przykład XIV. Z 2380 g krystalicznego polipropylenu o takich samych właściwościach jak w przykładzie X, 83,75 g polietylenoiminy i 31,25 g estru dwustearynowego gliceryny sporządza się mieszaninę w temperaturze pokojowej w młynie kulowym. Mieszaninę przedzie się w laboratoryjnym urządzeniu do przedzenia stopu w następujących warunkach:

dysza: średnica 0,8x16	otworów 60
temperatura głowicy	220°C
temperatura dyszy	210°C
temperatura sita	240°C
ciśnienie	40 kg/cm ²
szybkość nawijania	240 m/min.

Otrzymane włókna rozciąga się w stosunku 1:5,3; ich właściwości mechaniczne:

wytrzymałość na zerwanie	1,89 g/den
wydłużenie	20,9%

Przez barwienie następującymi kwasowymi barwnikami do wełny:

żółcień kwasowa 2G
czerwień kwasowa B
czerwień alizarynowa R
fiolet alizarynowy A
błękit alizarynowy BE
błękit alizarynowy ACF
zieleń alizarynowa G

otrzymuje się stałe, intensywne zabarwienie.

Przykład XV. Sporządza się mieszaninę podobną do mieszaniny z poprzedniego przykładu i tłoczy w następujących warunkach:

dysza: średnica 0,8x16	otworów 60
temperatura głowicy	230°C
temperatura dyszy	220°C
temperatura sita	250°C
ciśnienie	40 kg/cm ²
szybkość nawijania	420 m/min.

Przędę rozciąga się w następujących warunkach:

temperatura	22°C
stosunek rozciągania	1:2,8
1-sza szybkość zwijania	39 m/min.
2-ga szybkość zwijania	110 m/min.

po czym poddaje się traktowaniu parą w temperaturze 110°C w ciągu 5 minut, przez co wywołuje się skurczenie. Otrzymuje się przędę o dużej masie, o następujących właściwościach:

wytrzymałość na zerwanie	2,75 g/den
wydłużenie	162%
stosunkowy rozmiar	1,68

wyrażony stosunkiem pomiędzy objętością przędzy nawiniętej na walce przy danym naprężeniu i objętością ciągłej przędzy otrzymanej z tej samej mieszaniny.

Przykład XVI. Z 95 g krystalicznego polietyleny, o ciężarze cząsteczkowym 50 000, 3 g polietylenoiminy i 2 g produktu kondensacji tlenku etylenu z aminą o 12 atomach węgla sporządza się mieszaninę w temperaturze pokojowej w młynie kulowym. Mieszaninę przedzie się w laboratoryjnym urządzeniu do przedzenia stopu w następujących warunkach:

dysza	1/0,8x16
temperatura tłoczenia	180°C
ciśnienie	4,93 kg/cm ²
szybkość nawijania	80—110 m/min.

Przez barwienie następującymi kwasowymi barwnikami do wełny:

żółcień kwasowa 2G

czerwień kwasowa B

błękit alizarynowy ACF

włókno wykazuje intensywne, stałe zabarwienie.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania włókien tekstylnych z mieszanin, na podstawie poliolefin wytworzonych ze stereospecyficznymi katalizatorami, zawierających polialkiloiminy, dodatek żywic lub nie zawierające tego dodatku, substancje wywołujące matowość, stabilizatory barwnika i tym podobne, znamieny tym, że w celu ułatwienia dyspersji polialkilenoinimy w stopionej masie i zabezpieczenia tego związku przed zjawiskami termicznego rozkładu w stanie tłoczenia, do mieszaniny, z której przedzie się włókna dodaje się alkoholu cetylowego, alkoholu stearylowego, kwasu stearynowego, kwasu tereftalowego, kwasu poliakrylowego, polistyrenu, kopolimerów akrylonitrylu ze styrenem, poliestrów, zwłaszcza uzyskanych z bezwodnika kwasu maleinowego i glikolu etylenowego, poliamidów, zwłaszcza otrzymanych z adypinianu sześciometylenodwuaminy, amidu kwasu stearynowego, polistearamidu, stearynianu winylu, estrów mono-dwu- i trój-stearynowych gliceryny, katalonii, alifatycznych amin o 6—30 atomach węgla, produktów kondensacji tlenu etylenu z alkoholem, fenolami lub aminami i tym podobnych, po czym mieszaninę tłoczy się na włókna, które rozciąga się i poddaje zwykłej obróbce końcowej.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako poliolefinę stosuje się polipropylen w ilości 75—99%.
3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako poliolefinę stosuje się polietylen w ilości 99—75%.
4. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako polialkilenoininę stosuje się polietylenoininę w ilości 0,9—15%.
5. Sposób według zastrz. 1 i 4, znamieny tym, że czynnik ułatwiający dyspersję polialkilenoinimy stosuje się w ilości 0,1—10%.
6. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że włókno w postaci przedzy rozciąga się, korzystnie na gorącej płytce, po czym poddaje traktowaniu parą w warunkach wolnego kurczenia w celu umożliwienia znacznego karbikowania i wielkiego zwiększenia objętości.
7. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że w celu przeprowadzenia polialkilenoinimy w postać całkowicie nierozpuszczalną w wodzie, włókno przed lub po rozciągnięciu traktuje się formaldehydem.

Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy