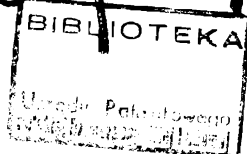


Warszawa, 3 grudnia 1936 r.

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 23940.

Kl. 29 b, 3/03.

Aceta G. m. b. H.
(Berlin-Lichtenberg, Niemcy).

Sposób wytwarzania sztucznych włókien, błon i podobnych wytworów.

Zgłoszono 27 września 1935 r.

Udzielono 26 września 1936 r.

Pierwszeństwo: 1 listopada 1934 r. (Niemcy).

Sztuczne włókna lub błony, otrzymywane z organicznych pochodnych celulozy lub z produktów polimeryzacji niektórych ciał organicznych, np. z estrów winylowych, acetalu wielowinylowych, pochodnych kwasu wieloakrylowego i produktów, otrzymywanych z mieszanin tych materiałów, dają się zapomocą wielu barwników barwić tylko z trudnością. Tak np. sztuczny jedwab octanowy zwykłym sposobem barwienia kwasnymi barwnikami takimi, jak oranż II, żółcień metanyłowa, błękit alizarynowy A, fiolet alizarynowy ES, żółcień alizarynowa RW, barwi się bardzo słabo, przyczem kąpiel farbiarska zostaje źle wyzyskana.

Wiadomo co prawda, że można znacz-

nie zwiększyć powinowactwo estrów lub eterów celulozy do tych barwników przez wprowadzenie do cząsteczki celulozy reszt zasadowych. Jednakże rozmaite sposoby stosowane dotychczas w tym celu są kłopotliwe i kosztowne, a poza tem wpływają często ujemnie na jakość wytwarzanego produktu.

Proponowano również mieszanie protein z koloidami, łączącemi się z ciałami organicznymi, zwłaszcza z octanem celulozy. Jednakże takie mieszaniny różnorodne, składające się z obcych sobie składników, dają się jedynie z trudnością obrabiać, przyczem otrzymywane z nich produkty posiadają w najlepszym razie średnie wła-

ściwości fizyczne, zwłaszcza wtedy, gdy ich zawartość protein jest tak znaczna, że zapobiega dobre barwienie się.

Obecnie wykryto, że nie pogarszając widocznie właściwości fizycznych tych wytworów, można zwiększyć ich powinowactwo do wielu barwników, zwłaszcza barwników, pochodnych barwników lub składników barwników, które zawierają kwaśne grupy, jeżeli do roztworów, z których wytwarza się te produkty, dodawać materiałów syntetycznych, o dużym ciężarze cząsteczkowym, najkorzystniej nierozpuszczalnych albo słabo rozpuszczalnych w wodzie, które zawierają reszty zasadowe w postaci wolnej lub pod postacią soli, albo które można przemienić przez hydrolizę, redukcję lub traktowanie środkami alkylującymi na produkty o charakterze zasadowym. Słaba rozpuszczalność w wodzie ma znaczenie przedewszystkiem przy użyciu ciał zasadowych w rodzaju żywic o stosunkowo małym ciężarze cząsteczkowym. Przy dodawaniu wysokopolimeryzowanych ciał niebezpieczeństwo wymycia ich wodą jest nieznaczne nawet gdy rozpuszczalność w wodzie jest znaczniejsza.

Przy przeprowadzaniu sposobu według wynalazku można stosować wiele żywic sztucznych, które dotychczas albo nie miały żadnego znaczenia, albo też miały niewielkie, lub też wogóle nie były znane. Poniżej podano względnie opisano cały szereg takich produktów. Jednakże w żadnym przypadku nie należy uważać to wyliczenie za wyczerpujące.

1. Produkty kondensacji amin aromatycznych i formaldehydu, np. polimeryczne metylenoaminobenzylolaniliny, otrzymywane według patentu niemieckiego Nr 121 506 z *o*-toluidyny i formaldehydu.

2. Etery zasadowe produktów kondensacji związków karbonylowych, np. produkty przemiany żywic zapomocą β -chloroetyłodwuetyloaminy. Złuszczają nadają się produkty, które oprócz zeterowanych

fenolowych grup wodorotlenowych posiadają reszty, polepszające rozpuszczalność, np. zesteryfikowane zapomocą jedno- lub wielowartościowych alkoholi alifatycznych grupy karboksylowe, acyloamidowe, sulfamidowe lub aloksy - grupy.

3. Produkty przemiany chlorowanych żywic metylenowieloarylowych, otrzymywanych z ksylenu i formaldehydu, zapomocą amin lub produktów podstawienia tychże, np. dwumetylaminy, piperydiny, morfoliny, etanoloaminy estru glikokolowego. Również i w tym przypadku można zwiększyć rozpuszczalność żywic przez odpowiednie dobranie grup podstawionych.

4. Produkty przemiany amin i związków chlorowcoacylowych sztucznych polimerycznych związków wodorotlenowych, np. chlorooctan wielowinyłowy, chlorooctan wieloglicydowy, chlorooctany oksyalkylowanych żywic i podobne związki.

5. Produkty przemiany eterów związków o dużym ciężarze cząsteczkowym zapomocą ruchomego chlorowca, zwłaszcza takich, które posiadają 1,2- grupy oksychlorowcowe, np. produkty, otrzymane przez działanie epichlorohydryny na etoksyłowane żywice, częściowo zmydlone estry wielowinyłowe, jak również produkty przemiany glicydów, otrzymywanych przez działanie alkalkami na te chlorohydryny, zapomocą amonjaku lub amin.

6. Produkty polimeryzacji związków nienasyconych, które zawierają azot zasadowy albo które mogą być przeprowadzone przez zmydlenie lub redukcję w produkty z azotem zasadowym, np. produkty polimeryzacji eterów winylowych lub eterów dwuwinyłowych, amino-oksyzwiązków, np. produkt polimeryzacji eteru winylowego 8-oksychinoliny i jego produkty redukcji, spolimeryzowany *p* - acetoaminostyrol lub *p*-nitrostyrol.

7. Zasadowe amidy polimerycznych kwasów karbonowych, np. produkt kondensacji amidu kwasu wieloakrylowego

względnie częściowo zamidowanego estru kwasu wieloakrylowego i dwumetyloaminometanolu lub jego analogów.

8. Produkty działania amin na żywice, otrzymywane z chlorowcometyloarylosulfoamidów i formaldehydu, jego pochodnych i związków analogicznych.

9. Rozpuszczalne produkty przemiany amonjaku lub amin zapomocą estrów sulfonowych związków wielowodorotlenowych, np. wieloglicyd toluenosulfonowy.

Szczególnie wartościowe są zasadowe pochodne produktów polimeryzacji lub też produkty mieszanej polimeryzacji związków nienasyconych i zasadowe pochodne wieloglicydów. Przy odpowiednio dobranym stopniu polimeryzacji zapomocą tych ciał można uzyskać łatwo pożądane właściwości rozpuszczania. Odporność na działanie światła jest naogół również bardzo dobra. W zasadowych żywicach z azotem trzeciorzędowym można zwiększyć odporność na działanie światła w ten sposób, że trzeciorzędowe grupy aminowe przeprowadza się przez traktowanie nadtlakiem wodoru w aminooksygrupy. W przypadku, gdy inne właściwości są jednakowe, lepsze są produkty, bogatsze w grupy zasadowe, zwłaszcza produkty z silnie zasadowym azotem, związanym alifatycznie lub hydrocyklicznie.

Azot zasadowy może całkowicie lub częściowo mieć postać czwartorzędowych grup amonowych, o ile rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych jest zapewniona przez obecność anjonów lub innych grup w cząsteczce.

Ze względów gospodarczych należy wziąć pod uwagę przede wszystkim produkty, które zawierają zasadowe lub dające się w zasadowe grupy przeprowadzić reszty, zawierające azot. Jednak zasadniczo używa się również produktów polimeryzacji lub produktów kondensacji, które zawierają grupy siarczkowe lub fosfinowe i które przez przyłączenie estrów alkiowych kwa-

sów nieorganicznych nabierają charakteru zasadowego, np. produktów działania metylomerkaptydu sodowego na chlorowaną żywicę, otrzymaną z ksylenu i formaldehydu.

Możność barwienia, uzyskaną przez dodanie tego rodzaju zasadowych produktów kondensacji, można jeszcze polepszyć, jeśli gotowe wytwory przed lub podczas farbowania, albo przed, podczas lub po traktowaniu, mającem na celu zwiększenie lub rozwinięcie ich właściwości farbiarskich, poddać częściowemu zmydleniu. Zmydlenie można ewentualnie przeprowadzić już podczas wytwarzania lub bezpośrednio po wytworzeniu zapomocą znanych środków zmydlających, np. zapomocą alkaliów w wodzie lub rozpuszczalników, zawierających grupy wodorotlenowe, zapomocą wodnych roztworów soli o odczynie alkalicznym, np. węglanu sodu, krzemianu sodu, fenolanu sodu, siarczku sodu, fosforanu trójsodowego, amonjaku lub amin. Do roztworów zmydlających można dodawać przyspieszaczy zmydlania, np. soli metali alkalicznych lub czwartorzędowych soli amonowych, zawierających reszty o dużym ciężarze cząsteczkowym, np. chlorek dodecylotrójmetyloamonowy, substancji buforowych, koloidów ochronnych, środków zwilżających lub powodujących pęcznienie. Nie zawsze pożądane jest uzyskanie silnego zmydlenia. Słabe zmydlenie, 3 do 6% -owe, które np. można uzyskać przez zastosowanie amonjaku, powoduje już znaczne zwiększenie powinowactwa względem barwników. W tym przypadku uzyskuje się mniej lub bardziej całkowite powinowactwo względem barwników nierozpuszczalnych, barwników zasadowych i dających się dwuazować amin. Przy słabym zmydleniu powinowactwo względem tych barwników lub względem składników tych barwników da się jeszcze bardziej zwiększyć. Niektóre barwniki kwaśne, takie np. jak cyjanina B, które niezmydlony jedwab octanowy far-

buja słabo nawet w obecności zasadowych materiałów dodatkowych, a zwłaszcza odpowiednich żywic, po zmydleniu barwią bardzo dobrze. Wiele z otrzymanych w ten sposób zabarwień daje się wywabić zupełnie.

Ze zmydleniem może być połączone barwienie zapomocą barwników bezpośrednich, siarkowych lub kadziowych, poczem można barwić barwnikami kwaśnymi. W ten sposób otrzymuje się efekty wielobarwne na mieszanych materiałach włókienniczych.

Materiał podlegający zmydleniu można stosować w dowolnej postaci, np. w postaci luźnych włókien, zwojów, pasm, tkanin, wyrobów dzianych, taśm lub arkuszy.

Zmydlenie i (lub) przemiana materiałów dodatkowych w produkty zasadowe może być uskuteczniata bądź w ten sposób, że odpowiednie miejsca w miarę potrzeby nadrukowuje się, natryskuje lub pokrywa zapomocą szablonu środkami traktującymi, zmieszanymi z zagęszczaczami, bądź też w ten sposób, że materiał napawa się w odpowiednich miejscach rezerwą, np. rezerwą woskową lub pastą, która zawiera środek chroniący przed alkalicznym nagryzaniem włókien, np. sole alkaliczne kwasów fenolo-sulfonowych.

Jeśli dodawane substancje zawierają ulegające redukcji grupy nitrowe lub nitrozowe, wówczas zmydlenie przeprowadza się zapomocą siarczku sodowego. Można również dodawać do środka zmydlającego dodatkowych środków redukcyjnych, np. wodorosiarczynów lub cynianów. Jeśli redukcję przeprowadza się niezależnie od zmydlenia w środowisku kwaśnym, wówczas można stosować chlorek cynawy lub sole tytanu i inne znane kwaśne środki redukujące.

Przykład I. Acetylocelulozę, zawierającą 53% kwasu octowego oraz żywicę sztuczną, otrzymaną według patentu niemieckiego Nr 121 506 z o - toluidyny i for-

maldehydu, rozpuszcza się w lodowym kwasie octowym lub etylenochlorohydrynie i odlewa z nich błony. Gotowy produkt barwi się oranżem II o wiele silniej, niż w ten sam sposób otrzymana błona z czystej acetylocelulozy.

Przykład II. Roztwór, zawierający 400 części acetonu, 92,5 części acetylocelulozy o zawartości 54,5% kwasu octowego i 7,5 części zasadowej żywicy sztucznej, otrzymanej przez traktowanie produktu, wytworzonego przez kwaśną kondensację fenolu (10 moli) i formaldehydu (7 moli), zapomocą dwumetyloaminy i formaldehydu, przedzie się na sucho. Otrzymany jedwab sztuczny barwi się daleko lepiej błękitem alizarynowym A niż podobny materiał z czystej acetylocelulozy. Zabarwienie czystego jedwabiu octanowego jest mniej odporne na działanie wody. Taki sam wynik uzyskuje się przy stosowaniu jedwabiu sztucznego, składającego się z 72,5 części acetylocelulozy, 20 części formalu wielowinylowego i 7,5% zasadowej żywicy fenoloformaldehydowej.

Przykład III. Roztwór chlorooctanu wielowinylowego w acetonie pozostawia się z 2 molami piperydyny w temperaturze 40° aż do chwili, gdy przestanie się wydzielać chlorowodorek piperydyny. Roztwór oddziela się od wykryształizowanej soli i miesza z acetonowym roztworem acetylocelulozy o zawartości 53,5% kwasu octowego w takim stosunku ilościowym, aby 7,5% alkalicznej żywicy przypadało na acetylocelulozę. Jedwab sztuczny otrzymany przez suche przedzenie barwi się silnie barwnikami kwaśnymi, np. oranżem II i fioletem alizarynowym ER. Brązowawy odcień zabarwienia można usunąć przez bielenie zapomocą słabego roztworu nadtlenu wodoru.

Przykład IV. Do acetonowego roztworu acetylocelulozy o zawartości 53,5% kwasu octowego dodaje się roztworu zasadowej żywicy, otrzymanej z chlorooctanu wieloglicydu i morfoliny w ilości 10% uży-

tej ilości acetylcelulozy. Jedwab otrzymany z tego roztworu przez suche przedzenie nie posiada duże powinowactwo do barwników kwaśnych.

Przykład V. Do roztworu etylcelulozy, zawierającej 45% etoksylu, dodaje się 10% (w stosunku do ilości etylcelulozy) żywicy zasadowej, otrzymanej przez traktowanie morfoliną chlorowanego produktu kondensacji ksylenu z formaldehydem. Błony, otrzymane z tego roztworu, barwią się dobrze barwnikami kwaśnymi.

Przykład VI. Przygotowuje się roztwór 90 części acetylcelulozy o zawartości 53% kwasu octowego, 10 części żywicy sztucznej, otrzymanej sposobem według patentu niemieckiego Nr 121 506 z o - toluidyny i formaldehydu, i 560 części lodowego kwasu octowego, poczem z otrzymanego roztworu odlewa się błony. Błony poddaje się częściowemu zmydleniu przez zanurzenie w 10%-owym roztworze amoniaku na przeciąg 12 godzin. Otrzymane w ten sposób błony barwią się dobrze barwnikami kwaśnymi, np. oranżem II.

Przykład VII. Jedwab sztuczny, otrzymany przez suche przedzenie z roztworu acetonowego, składającego się z 92,5 części acetylcelulozy o zawartości 54,5% kwasu octowego i 7,5 części żywicy zasadowej, otrzymanej z fenolu, formaldehydu i dwumetylaminu, zmydla się w postaci tkaniny aż do chwili, gdy strata suchej substancji wyniesie 8%, zapomocą rozcieńczonego, mniej więcej 0,2%-owego ługu sodowego, zawierającego 10 gr octanu sodu w litrze, w temperaturze 50°. Tkaninę wytworzoną z tego jedwabiu można farbować barwnikami kwaśnymi, takimi, jak np. cyjanina B. Trwałość zabarwienia można zwiększyć

przez dodatkowe traktowanie sztucznej żywicy, zawartej w jedwabiu, słabym roztworem kwasu octowego.

Przykład VIII. Do benzeno - alkoholowego roztworu etylcelulozy dodaje się żywicy, otrzymanej przez przemianę chlorowanego produktu kondensacji ksylenu i formaldehydu pod działaniem merkaptidu sodowego, w ilości 10% użytej ilości eteru celulozy, poczem produkt, otrzymany z tego roztworu, traktuje się w temperaturze 70° jodkiem metylu w postaci pary.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania sztucznych włókien, błon i podobnych wytworów o zwiększonej zdolności pochłaniania barwników z mieszających się z ciałami organicznymi wysokopolimeryzowanych produktów, zwłaszcza z pochodnych celulozy, znamieny tem, że do roztworów przedziałniczych przed wytwarzaniem z nich wytworów dodaje się syntetycznych i rozpuszczalnych w rozpuszczalnikach, a w wodzie słabiorozpuszczalnych lub nierozpuszczalnych materiałów o dużym ciężarze cząsteczkowym, zawierających grupy zasadowe lub też takie, jakie przez redukcję, hydrolizę lub alkylowanie mogą być przemienione w produkty, zawierające azot zasadowy.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że sztuczne wytwory podczas lub po ich wytworzeniu traktuje się środkami hydrolizującymi, redukującymi lub alkyłującymi.

Aceta G. m. b. H.

Zastępca: Inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.