

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

48205

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 12.VI.1962 (P 99 035)

Pierwszeństwo: 15.VI.1961 Włochy

Opublikowano: 30.IV.1964

Kl. 8 m 1/01

MKP D 06 m 13/00

UKD

BIBLIOTEKA
Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Współtwórcy wynalazku: Ubaldo Riboni, Luigi Bartolucci

Właściciel patentu: Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, Mediolan (Włochy)

Sposób polepszenia zdolności barwienia się włókna otrzymanego przez tłoczenie mieszaniny składającej się zasadniczo z krystalicznego polimeru olefinowego, zwłaszcza polipropylenu i polimerycznego związku zawierającego zasadowy azot

1

Wynalazek dotyczy sposobu polepszenia zdolności barwienia się włókien otrzymywanych przez tłoczenie mieszanin zawierających krystaliczny polimer olefinowy, taki jak wysokokrystaliczna poliolefina wytworzona za pomocą stereospecyficznego katalizatora i związek polimeryczny zawierający zasadowy azot, na ogół w ilości 1 — 25% wagowo w stosunku do polimeru olefinowego. Wymienione polimery są dokładnie opisane w opisach patentowych (zgłoszenia nr P. 96 965 i P. 99 358).

Wiadomo, że wysokokrystaliczne polimery są szeroko stosowane w produkcji włókien. Jako węglowodory parafinowe, posiadają one jednak tę wadę, że wykazują słabe powinowactwo względem barwników.

Proponowano już wiele sposobów w celu polepszenia powinowactwa polimerów olefinowych względem barwników, np. dodawanie do poliolefiny przed przecedzeniem odpowiednich stałych substancji, rozpuszczalnych w roztopionej poliolefinie. Dodatek np. substancji zasadowych ułatwia barwienie barwnikami kwasowymi, zaś dodatek substancji kwasowych ułatwia barwienie barwnikami zasadowymi. W szczególności znane jest polepszenie zdolności poliolefinowych włókien przędnych do przyjmowania różnych klas barwników, zwłaszcza barwników kwasowych, przez stosowanie

2

mieszanin, zawierających 1 — 25% wagowych w stosunku do poliolefiny, polimerów zawierających zasadowy azot.

Proponowano już także sposoby polepszenia właściwości barwienia się, zwłaszcza trwałości wybarwienia włókien poliolefinowych, przez obróbkę za pomocą związków dwuepoksydowych, w szczególności za pomocą wodnych roztworów eteru etylenoglikolodwuglicydowego albo eteru dwuglicydowego.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że znacznie lepsze wyniki osiąga się, jeżeli włókna z wyżej wymienionych mieszanin traktuje się dwoma oddzielnymi odczynnikami, mianowicie chlorohydrinami i środkami alkalicznymi, takimi jak wodorotlenek sodowy lub wodorotlenek potasowy w taki sposób, aby odpowiednie związki dwuepoksydowe zostały wytworzone w chwili stosowania wspomnianych odczynników albo, co jest jeszcze bardziej pożądane, w taki sposób, aby wspomniane związki dwuepoksydowe zostały utworzone bezpośrednio na włóknie.

Dwuchlorohydryny można stosować w roztworze w organicznym rozpuszczalniku lub w stanie bezwodnym. Wodorotlenek sodowy można dodawać wprost do naczynia lub urządzenia, w którym przeprowadza się obróbkę włókien, przed wprowadzeniem

dzeniem lub natychmiast po wprowadzeniu włókna. Obróbkę przędzy można prowadzić w sposób ciągły lub okresowo przed i (albo) po rozciągnięciu w ciągu okresu od paru minut do 2 — 3 godzin w temperaturze od pokojowej do 10°, poniżej temperatury topnienia polimeru. Wodorotlenek sodowy dodaje się korzystnie do roztworu dwuchlorohydryny w ilości chemicznie równoważnikowej dla przemiany jej w dwuepoksyd. Dwuchlorohydrynę eteru etylenoglikolodwuglicydylowego albo dwuchlorohydrynę eteru dwuglicydylowego można stosować w stanie czystym lub surowym.

Następujące przykłady wyjaśniają wynalazek.

Lepkość istotną polipropylenu mierzono w tetralinie w temperaturze 135°C.

Przykład I. Dwuchlorohydrynę eteru etylenoglikolodwuglicydylowego o wzorze 1, wytwarza się następująco:

64 g (1 mol) glikolu etylenowego i 0.4 ml trójfluorku boru w 45%-owym roztworze eterowym wprowadza się do trójszyjnej kolby o pojemności 500 ml, zaopatrzonej w termometr, mieszadło i chłodnicę zwrotną. Mieszaninę ogrzewa się do temperatury 90°C i dodaje w ciągu 2 godzin 185 g epichlorohydryny. Masę reakcyjną utrzymuje się w temperaturze 90°C w ciągu 1 godziny, po czym oziębia do temperatury pokojowej. Otrzymana dwuchlorohydryna około 72%-owa jest gotowa do użytku.

Przędzę otrzymaną przez przedzenie stopu mieszaniny zawierającej 95% polipropylenu wytworzonego za pomocą stereospecyficznego katalizatora (o lepkości istotnej $[\eta] = 1,51$, zawartości popiołu = 0,028%, pozostałości po ekstrakcji heptanem = 95,6%) i 5% produktu kondensacji oktadecyloaminy z epichlorohydryną i piperazyną, którego sposób wytwarzania jest opisany w opisie patentowym zgłoszenia nr P. 96 965, zanurza się na przeciąg 5 minut w temperaturze 25°C w 5%-owym roztworze wodnym dwuchlorohydryny eteru etylenoglikolodwuglicydylowego, wytworzonej w sposób wyżej opisany, do którego dodano 13 g wodorotlenku sodowego na litr roztworu. Prawie 70% tego roztworu usuwa się z przędzy przez odcisnięcie za pomocą walców, po czym włókno obrabia się termicznie w temperaturze 120°C w ciągu 20 minut. Obrabianą przędzę barwi się następującymi barwnikami:

Zółcień alizarynowa 2 G

(C.I. mordant yellow 1) barwnik kwasowy

Czerwień do wełny

(C.I. acid red 115) „ „

Czerwień alizarynowa

(C.I. mordant red 3) „ „

Błękit alizarynowy SE

(C.I. acid blue 43) „ „

Czerń kwasowa JVS

(C.I. acid black 1) „ „

Zółcień Lanasyn GLN

(C.I. acid yellow 112) barwnik metalizowany

Czerwień Lanasyn 2 GL

(C.I. acid red 216) „ „

Brunat Lanasyn 3 RL

(C.I. brown 30) „ „

Zółcień Cetacyl 3 G

(C.I. disperse yellow 20) rozpuszczalny
w roztopionych olefinach

Szkarłat Cibacet BR

(C.I. disperse red 18) „ „

Jasny błękit BG

(C.I. disperse blue 3) „ „

Barwienie przeprowadzono w kąpeli zawierającej 2,5% barwnika w stosunku do ciężaru włókna, przy stosunku włókna do kąpeli 1:40.

Barwienie kwasowymi lub metalizowanymi barwnikami prowadzono w obecności 3% octanu amonu (w stosunku do ciężaru włókna) i 1% środka powierzchniowo czynnego w postaci produktu kondensacji tlenku etylenu z alkilofenolem. W 30 minut po rozpoczęciu wrzenia dodano 2% w stosunku do ciężaru włókna 10%-owego roztworu kwasu octowego, w celu przeciwdziałania wyczerpaniu kąpeli. Barwienie barwnikami całkowicie rozpuszczalnymi w roztopionych olefinach prowadzi się w obecności 2% środka powierzchniowo czynnego w stosunku do ciężaru włókna.

Przędzę po barwieniu splukano wodą bieżącą. Wykazywała intensywne zabarwienie po traktowaniu zarówno barwnikami kwasowymi, jak i metalizowanymi lub barwnikami rozpuszczalnymi w roztopionych olefinach. Badanie trwałości na światło, pranie i tarcie wypadło całkowicie zadowalająco.

Przykład II. Przędzę o składzie jak w przykładzie I wprowadzono do kąpeli zawierającej na 1 litr 100 g dwuchlorohydryny eteru etylenoglikolodwuglicydylowego i 26 g wodorotlenku sodowego. Szybkość wprowadzania przędzy wynosiła 10 metrów/minutę. Temperatura kąpeli 30°C. Przędzę pozostawiono w kąpeli na 2 minuty, po czym ścisano między walcami w takim stopniu, żeby na przędzy pozostało 2% czystego epoksydu. Zebrany niedoprzęd traktowano w autoklawie parą w temperaturze 120°C w ciągu 1 godziny. Przędza wykazywała trwałe zabarwienie po zastosowaniu barwników z przykładu I.

Przykład III. Przędzę otrzymaną przez przedzenie stopu mieszaniny zawierającej 95% polipropylenu wytworzonego za pomocą katalizatora stereospecyficznego ($[\eta] = 1,51$, zawartość popiołu = 0,028%) i 5% produktu kondensacji oktadecyloaminy z epichlorohydryną i piperazyną) zanurza się na 5 minut w temperaturze 40°C w 6%-owym roztworze wodnym dwuchlorohydryny eteru etylenoglikolodwuglicydylowego. Dodaje się wodorotlenek sodowy w ilości odpowiadającej 80% ilości równoważnika dwuchlorohydryny i odwirowuje, traktuje na gorąco wodą i suszy. Traktowana przędza daje intensywne i trwałe zabarwienia z barwnikami z przykładu I.

Przykład IV. Przędzę otrzymaną z przedzenia stopu mieszaniny zawierającej 95% polipropylenu wytworzonego za pomocą stereospecyficznego katalizatora ($[\eta] = 1,51$; zawartość popiołu = 0,028%; pozostałość po ekstrakcji heptanem = 95,6%) i 5% produktu kondensacji dwuchloroetanu z heksametylenodwuaminą, zanurza się na

10 minut w temperaturze 20°C w 3%-owym wodnym roztworze dwuchlorohydryny eteru etylenoglikolodwuglicydylowego, po czym dodaje równoważną ilość wodorotlenku sodowego jak w przykładzie III, ogrzewa w autoklawie do temperatury 120°C w ciągu 1 godziny, przemycza wodą i suszy. Traktowana przędza daje intensywne trwałe zabarwienia z barwnikami z przykładu I.

Przykład V. Przędzę otrzymaną przez przędzenie stopu mieszaniny zawierającej 95% polipropylenu otrzymanego za pomocą stereospecyficznego katalizatora ($[\eta] = 1,51$, zawartość popiołu = 0,28%; pozostałość po ekstrakcji heptanem = 95,6% i 5% produktu kondensacji okta-decyloamin z epichlorohydryną i heksametylenodwuami-
ną zanurza się na 30 minut, w temperaturze 60°C w 3%-owym wodnym roztworze dwuchlorohydryny eteru etylenoglikolodwuglicydylowego. Dodaje się następnie wodorotlenek sodowy jak w przykładzie IV, i traktuje przędzę gorącym powietrzem w temperaturze 130°C w ciągu 20 minut, przemycza wodą i suszy. Traktowana przędza daje intensywne i trwałe zabarwienie barwnikami z przykładu I.

Przykład VI. Przędzę otrzymaną przez przędzenie stopu mieszaniny zawierającej 95% polipropylenu utworzonego za pomocą stereospecyficznego katalizatora ($[\eta] = 1,51$; zawartość popiołu = 0,028%, pozostałość po ekstrakcji heptanem = 95,6%) i 5% izotaktycznej krystalicznej poli-
2-winylopirydyny o $[\eta] = 0,22$, zanurza się na 40 minut w temperaturze 40°C w 10%-owym roztworze wodnym dwuchlorohydryny eteru etylenoglikolodwuglicydylowego. Dodaje się równoważnikową ilość wodorotlenku sodowego, przędzę odwirowuje, traktuje gorącym powietrzem o temperaturze 130°C w ciągu 30 minut, przemycza wodą i suszy. Traktowana przędza daje intensywne i trwałe zabarwienia z barwnikami z przykładu I.

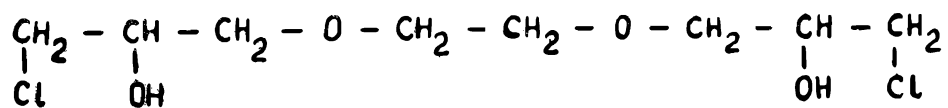
Przykład VII. 2000 ml monochlorogliceryny i 5 ml 45%-owego roztworu eterowego trójfluorku boru wlewa się do 3-litrowej trójszyjnej kolby

zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, termometr i wkraplacz. Mieszaninę ogrzewa się do temperatury 95—100°C i dodaje 610 epichlorohydryny w ciągu około 2 godzin, w stałej temperaturze. Po zakończeniu dodawania, kolbę utrzymuje się w temperaturze 95—100°C w ciągu 2 dalszych godzin i oddestylowuje się w próżni nadmiar monochlorogliceryny. Dwuchlorohydrynę o wzorze 2, zbiera się w temperaturze 150—165°C przy 3 mm ciśnienia. Wydajność czystej dwuchlorohydryny jest wyższa od 80%.

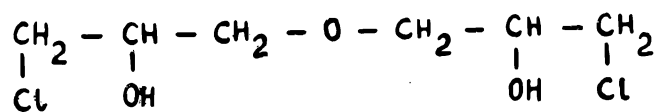
Sporządza się 40%-owy wodny roztwór dwuchlorohydryny i traktuje równoważną ilością roztworu wodorotlenku sodowego. Przędzę o składzie jak w przykładzie I przeprowadza się do otrzymanego roztworu i po wyciśnięciu między walcami, w takim stopniu, żeby pozostało na włóknie około 2% czystego eteru dwuglicydylowego traktuje się gorącym powietrzem w temperaturze 130°C w ciągu 15 minut. Otrzymane zabarwienia za pomocą kwasowych i metalizowanych barwników po traktowaniu epoksydowym są trwałe i żywe.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób polepszenia zdolności barwienia się włókna otrzymanego przez tłoczenie mieszaniny składającej się zasadniczo z krystalicznego polimeru olefinowego, zwłaszcza polipropylenu i polimerycznego związku zawierającego zasadowy azot, znamieny tym, że włókno poddaje się działaniu dwuchlorohydryny i alkalicznego reagenta zdolnego do wytwarzania odpowiedniego dwuepoksydu w warunkach traktowania, przy czym proces ten prowadzi się w jednym stadium, bądź w dwóch kolejnych stadiach.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako dwuchlorohydrynę stosuje się dwuchlorohydrynę eteru etylenoglikolodwuglicydylowego.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tym, że jako dwuchlorohydrynę stosuje się dwuchlorohydrynę eteru dwuglicydylowego.



Wzór 1



Wzór 2