

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **028685**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2017.12.29

(21) Номер заявки
201400918

(22) Дата подачи заявки
2013.02.15

(51) Int. Cl. *D01F 1/10* (2006.01)
D01F 1/06 (2006.01)
D01F 6/04 (2006.01)
D06P 3/79 (2006.01)
C08J 3/20 (2006.01)
C08K 7/02 (2006.01)
C08L 23/06 (2006.01)
B29C 70/06 (2006.01)
C08J 5/04 (2006.01)

(54) СПОСОБ УЛУЧШЕНИЯ ОКРАШИВАНИЯ ИЗДЕЛИЯ ИЗ СВМПЭ, ОКРАШЕННОЕ ИЗДЕЛИЕ И ПРОДУКТЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ИЗДЕЛИЕ

(31) 12155820.9

(32) 2012.02.16

(33) EP

(43) 2015.01.30

(86) PCT/EP2013/053040

(87) WO 2013/120983 2013.08.22

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ДСМ АйПи АССЕТС Б.В. (NL)

(72) Изобретатель:
Хенссен Джованни Джозеф Ида,
Вердасдонк Пето (NL)

(74) Представитель:
Воробьева Е.В. (RU)

(56) WO-A1-2005103345
WO-A1-2009076990
WO-A1-2008046476
WO-A1-2006010521

(57) Способ повышения интенсивности цвета окрашенного формованного изделия из СВМПЭ, включающий стадии: а) приготовление СВМПЭ, красящей добавки и усилителя цвета, b) формование СВМПЭ в формованное изделие из СВМПЭ, с) добавление усилителя цвета к СВМПЭ до или на стадии формования и d) добавление красящей добавки к СВМПЭ до, во время или после проведения стадии формования, причём усилитель цвета является материалом с твёрдостью, превышающей твёрдость формованного изделия, измеренную в отсутствии усилителя цвета, при этом материал, используемый для приготовления усилителя цвета, имеет твёрдость по Моосу по меньшей мере 2,5.

B1**028685****028685****B1**

Изобретение относится к способу повышения интенсивности цвета окрашенного формованного изделия из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ).

Способ повышения интенсивности цвета окрашенного формованного изделия из СВМПЭ известен из ЕР 0873445. ЕР 0873445 описывает окрашенную пряжу из СВМПЭ, содержащую высокоориентированные волокна, состоящие по существу из полиэтилена, имеющего средневесовую молекулярную массу, по меньшей мере, 400 кг/моль. Волокна ЕР 0873445 получают с помощью обработки волокон в растворителе в сверхкритическом состоянии диспергированным красителем, растворённым в сверхкритическом диоксиде углерода. Указанная обработка в сверхкритических условиях даёт волокно с более высокой интенсивностью цвета и более однородное по сравнению с обработкой красителем, растворённым в не-сверхкритических растворителях, таких как гептан.

Тем не менее, интенсивность цвета пряжи, полученной способом, описанным в ЕР 0873445, можно дополнительно оптимизировать.

Целью настоящего изобретения является создание способа изготовления окрашенного формованного изделия из СВМПЭ с оптимизированным окрашиванием. В частности, целью настоящего изобретения является создание окрашенного формованного изделия из СВМПЭ с улучшенной интенсивностью цвета. Другой целью настоящего изобретения является создание окрашенного формованного изделия СВМПЭ с хорошей цветостойкостью во время стирки.

Эта цель достигается согласно изобретению тем, что способ включает стадии:

- a) приготовления СВМПЭ, красителя и усилителя цвета;
- b) формования из СВМПЭ формованного изделия;
- c) добавления усилителя цвета к СВМПЭ до или на стадии формования и
- d) добавления красителя в СВМПЭ до, во время или после стадии формования;

в котором усилитель цвета содержит материал с твёрдостью, превышающей твёрдость формованного изделия, измеренной в отсутствие усилителя цвета, при этом материал используемый для приготовления усилителя цвета, имеет твёрдость по Моосу по меньшей мере 2,5.

Неожиданно было установлено, что способ настоящего изобретения приводит окрашенному формованному изделию с повышенной интенсивностью цвета. Также было установлено, что окрашенное формованное изделие может иметь улучшенную: цветостойкость во время стирки.

Важным аспектом настоящего изобретения является установление того, что интенсивность цвета формованных изделий из СВМПЭ может быть увеличена, когда изделие из СВМПЭ дополнительно содержит усилитель цвета в соответствии с изобретением. Под усилителем цвета в контексте настоящего изобретения понимается добавка, которая усиливает интенсивность цвета окрашенного изделия, при этом предпочтительно обеспечивая хорошую цветостойкость. Указанная добавка включает частицы, выполненные из материала с твёрдостью выше, чем твёрдость формованного изделия, измеренной в отсутствие усилителя цвета. Материалы, которые обеспечивают интенсивность цвета, могут быть органическими или неорганическими. Предпочтительно материал является неорганическим материалом. Под неорганическим материалом в контексте настоящего изобретения подразумевается материал, в котором по существу отсутствуют ковалентно связанные атомы углерода и, следовательно, исключается любой органический материал, такой как углеводороды и, частности, полимерные материалы. В частности, неорганический материал относится к соединениям, включающим металлы, оксиды металлов, глины, диоксид кремния, силикаты или их смеси, но также включает карбиды, карбонаты, цианиды, а также аллотропные формы углерода, такие как алмаз, графит, графен, фуллерен и углеродные нанотрубки. Использование неорганических усилителей цвета обеспечивает изделие с улучшенной интенсивностью цвета при этом без негативного влияния на механические свойства формованного изделия. Предпочтительно неорганический материал является стеклом, минералом или металлом или углеродным волокном.

Твёрдость по Моосу материала, используемого для получения усилителя цвета, составляет по меньшей мере 2,5, более предпочтительно по меньшей мере 4, наиболее предпочтительно по меньшей мере 6. Пригодные материалы включают, но не ограничиваются, металлами, оксидами металлов, такими как оксид алюминия, карбидами металлов, такими как карбид вольфрама, нитридами металлов, сульфидами металлов, силикатами металлов, силицидами металлов, сульфатами металлов, фосфатами металлов и бориды металлов. Другие примеры включают диоксид кремния и карбид кремния. Также могут быть использованы другие керамические материалы и комбинации вышеперечисленных материалов.

Размер частиц, распределение размера частиц, диаметр частиц и количество частиц усилителя цвета, все являются важными параметрами улучшения интенсивности цвета при сохранении механических свойств формованного изделия. Усилитель цвета может быть использован в виде аэрозоля, но наиболее пригодна порошковая форма. Для частиц, по существу, сферической формы, средний размер частиц по существу равен среднему диаметру частиц. Для частиц, по существу, продолговатой формы, такой как иглы или волокна, размер частиц может относиться к размеру по длине, вдоль длинной оси частицы, тогда как средний диаметр частиц, или короткий диаметр, относится к среднему диаметру поперечного сечения, которое перпендикулярно направлению длины указанной продолговатой форме.

Выбор соответствующего размера частиц и диаметра зависит от технологии и размеров формованного изделия. В случае формованных изделий, полученных с помощью процесса прядения, частицы

должны быть достаточно малыми, чтобы легко проходить через отверстия фильеры. Размер частиц и диаметр могут быть выбраны достаточно малыми, чтобы избежать заметного ухудшения механических свойств при растяжении волокна. Размер частиц и диаметр могут иметь логарифмически нормальное распределение.

В предпочтительном осуществлении диаметр усилителя цвета не более 25 мкм, предпочтительно не более 20 мкм и более предпочтительно не более 15 мкм. Усилитель цвета с меньшим диаметром может привести к более однородным формованным изделиям и к меньшему количеству поверхностных дефектов формованных изделий, особенно при изготовлении путём экструзии.

В другом предпочтительном осуществлении диаметр усилителя цвета составляет по меньшей мере 0,01 мкм, предпочтительно по меньшей мере, 0,1 мкм и более предпочтительно 1 мкм. Усилитель цвета с большим диаметром может привести к оптимизированной стадии формования в способе настоящего изобретения.

Подходящие формованные изделия согласно изобретению могут содержать 0,1-20 об.% усилителя цвета предпочтительно 1-10 об.%, более предпочтительно 2-7 об.%.

В предпочтительном осуществлении изобретения по меньшей мере часть усилитель цвета является жёстким волокном, имеющим отношение длины к ширине по меньшей мере 3, более предпочтительно усилитель цвета, по существу, состоит из жёсткого волокна, имеющего отношение длины к ширине по меньшей мере 3. Под жёстким волокном в описании подразумевается волокно с твёрдостью выше, чем твёрдость формованного изделия, измеренной в отсутствие жёсткого волокна.

В дополнительном предпочтительном осуществлении отношение длины к ширине жёсткого волокна (аспектное отношение) составляет по меньшей мере 6, более предпочтительно по меньшей мере 10. Это потому, что продукты, включающие такие формованные изделия, не только обладают хорошей интенсивностью цвета, но могут обеспечить повышенную устойчивость к разрезанию.

Отношение длины к ширине жёсткого волокна представляет отношение между длиной и диаметром жёсткого волокна. Диаметр и отношение длины к ширине жёсткого волокна легко могут быть определены с помощью фотографий SEM. Для диаметра можно сделать фотографии SEM самого жёсткого волокна, расположенного над поверхностью и измерить диаметр в 100 положениях, выбранных случайным образом, и рассчитать среднее арифметическое полученных таким образом 100 значений. Для отношения длины к ширине можно сделать фотографии SEM жёсткого волокна в формованном изделии настоящего изобретения и измерить длину жёсткого волокна, которые выдаются над поверхностью или чуть ниже поверхности формованного изделия. Предпочтительно фотографии SEM получают с помощью отражённых электронов, что обеспечивает лучший контраст между жёстким волокном и поверхностью формованного изделия.

Хорошими примерами подходящих жёстких волокон являются волокна, изготовленные из стекла, минерала или металла, или углеродного волокна.

Предпочтительно жёсткое волокно является спряденным волокном. Преимуществом таких волокон является то, что диаметр волокна имеет довольно постоянное значение или, по меньшей мере, в пределах определённого диапазона. Вследствие этого отсутствует или существует лишь очень ограниченный разброс в свойствах, например, механических свойствах формованного изделия настоящего изобретения. Это верно даже при относительно высоком содержании усилителя цвета, используемого в формованном изделии согласно изобретению.

Хорошими примерами таких спряденных жёстких волокон являются тонкое стеклянное или минеральное волокно, спряденные методом вращения, хорошо известным специалистам в данной области техники.

Жёсткое волокно может быть изготовлено в виде непрерывной нити, которое затем измельчают в жёсткое волокно более короткой длины. Указанный способ измельчения может уменьшить отношение длины к ширине по меньшей мере части жёсткого волокна. Кроме того, прерывистые нити могут быть получены, например, струйным прядением, необязательно с последующим измельчением и использованы в способе изобретения. Отношение длины к ширине жёсткого волокна может быть снижено в процессе изготовления формованного изделия.

В одном осуществлении углеродные волокна используются в качестве жёсткого волокна. Наиболее предпочтительно используют углеродное волокно диаметром 3-10 мкм, более предпочтительно 4-6 мкм. Формованные изделия, содержащие углеродное волокно, обладают улучшенной электропроводностью, что обеспечивает разряд статического электричества.

Предпочтительно средний диаметр жёсткого волокна в формованном изделии согласно изобретению составляет не более 20 мкм, более предпочтительно не более 15 мкм, наиболее предпочтительно не более 10 мкм. В случае формованного изделия более низкого размера предпочтение будет отдано жёсткому волокну также с более низким диаметром.

Формованное изделие включает, в частности, волокна, мононити, комплексные нити, штапельное волокно, ленты, полосы и плёнки. Формованное изделие предпочтительно является волокном.

В предпочтительном осуществлении формованное изделие представляет собой волокно с линейной плотностью не более 15 дтекс, предпочтительно не более 12 дтекс, более предпочтительно не более 10

дтекс. Это потому, что изделия, полученные из такого волокна не только обладают хорошей интенсивностью цвета, но также являются очень гибкими, обеспечивая высокий уровень комфорта для лиц, которые носят изделие. Линейная плотность, которая также называется титром, измеряется путём определения массы в мг 10 м материала и обычно выражается в дтекс (г/10 км) или денье (den, г/9 км).

Полиэтилен сверхвысокой молекулярной массы может быть линейным или разветвлённым, хотя предпочтительно используют линейный полиэтилен. Под линейным полиэтиленом в настоящем документе понимается полиэтилен с менее чем 1 боковой цепью на 100 атомов углерода, и предпочтительно с менее чем 1 боковой цепью на 300 атомов углерода; боковая цепь или ответвление обычно включает, по меньшей мере, 10 атомов углерода. Боковые цепи в образце полиэтилена или СВМПЭ определяется FTIR плёнки формованной прессованием толщиной 2 мм количественным определением поглощения при 1375 см^{-1} с использованием калибровочной кривой, основанной на ЯМР измерениях (как например, в EP 0 269 151). Линейный полиэтилен может дополнительно содержать до 5 мол.% одного или большего числа других алкенов, которые могут быть сополимеризованы с ним, такие как пропен, бутен, пентен, 4-метилпентен, октен. Линейный полиэтилен имеет высокую молекулярную массу с характеристической вязкостью (IV, определённую в растворах в декалине при 135°C) по меньшей мере 4 дл/г; более предпочтительно по меньшей мере 8 дл/г, наиболее предпочтительно по меньшей мере 10 дл/г. Характеристическая вязкость является мерой молекулярной массы, которая легко может быть определена, по сравнению с фактическими параметрами молярной массы, такими как M_n и M_w . Высокомолекулярный означает средневесовую молекулярную массу (M_w) по меньшей мере 400000 г/моль.

В предпочтительном осуществлении изобретения окрашенное формованное изделие из СВМПЭ по существу состоит из СВМПЭ, усилителя цвета и красящей добавки.

В другом предпочтительном осуществлении изобретения окрашенные формованные изделия из СВМПЭ включают высокоориентированный СВМПЭ. В контексте настоящего изобретения высокоориентированный означает, что формованное изделие было вытянуто, так что полимерные цепи СВМПЭ расположены по существу параллельно с направлением вытяжки. Предпочтительно степень ориентации F составляет по меньшей мере 0,90, более предпочтительно по меньшей мере 0,95. Степень ориентации определяется по формуле $F = (90^\circ - H^\circ/2)/90^\circ$, где H° ширина на половине высоты интенсивности рассеяния вдоль дебаевского кольца самого сильного отражения на экваторе. Формованные изделия, содержащие высокоориентированный СВМПЭ, может иметь прочность на разрыв, по меньшей мере, 1,2 ГПа и модуль упругости при растяжении по меньшей мере 40 ГПа в направлении ориентации. Предпочтительно окрашенное формованное изделие является высокоориентированным волокном из СВМПЭ, включающим усилитель цвета. Высокоориентированное волокно из СВМПЭ, включающее усилитель цвета, может иметь прочность на разрыв, по меньшей мере, 1,2 ГПа и модуль упругости при растяжении, по меньшей мере, 40 ГПа.

Предпочтительно стадия формования b) способа настоящего изобретения является способом гелеформования, таким как описан, например, в EP 0205960, EP 0213208 A1, US 4413110, GB 2042414, EP 0200547 B1, EP 0472114 B1, WO 01/73173 A1 и Advanced Fiber Spinning Technology, Ed. T. Nakajima, Woodhead Publ. Ltd (1994), ISBN 1-855-73182-7 и приведённые ссылки. Гель-формование включает, по меньшей мере, стадии формования, по меньшей мере, одной нити из раствора полиэтилена сверхвысокой молекулярной массы в растворителе; охлаждения полученной нити для формирования гелеобразной нити; удаления, по меньшей мере, частично растворителя из гелеобразной нити; и вытягивания нити, по меньшей мере, на одной стадии вытяжки до, во время или после удаления растворителя.

Подходящие для осуществления настоящего изобретения красящие добавки могут быть красителями или пигментами, но лучшие результаты были получены с красителями. Красители могут быть обычными ионными красителями т.е. кислотные или основные красители, которые также называются активными красителями, и дисперсные красители. Кислотные красители содержат одну или несколько кислотных групп, например, SO_3H или её соль, например, $-\text{SC}_3\text{Na}$. Общие структурные типы кислотных красителей являются моноазо и антрахиноновыми красителями. Основные красители содержат основные группы, например, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, или её соли, например, $-\text{NH}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$.

Предпочтительно, красящие добавки, используемые в настоящем изобретении, являются дисперсными красителями. Дисперсные красители предпочтительно являются неионными и могут быть нерастворимыми в воде. Они легко могут быть растворены или диспергированы в растворителе для получения красильной ванны. Такие красители описаны, например, далее в EP 0732439.

Другие примеры ионных и дисперсных красителей, пригодных для настоящего изобретения, перечислены в "Dyes and Pigments by Color Index and Generic Names" in Textile Chemist and Colorist, 24 (7), 1992 ", издание Ассоциация химиков и колористов текстильной промышленности США, включённой в описание ссылкой.

Молекулярная масса красящей добавки, используемой в настоящем изобретении, предпочтительно составляет не более 2000 г/моль. С одной стороны, при более высокой молекулярной массе диспергируемость в обычных растворителях, в частности, в воде, может ухудшиться. С другой стороны, средство формованного изделия по отношению к красящей добавке может быть ниже. Красящие добавки с молекулярной массой ниже 200 г/моль легко абсорбируются формованным изделием, но также относительно

легко могут быть удалены из формованного изделия. Эта проблема может быть решена, например, химической фиксацией таких красящих добавок в формованном изделии. Такие вспомогательные средства фиксации известны специалистам в данной области. Молекулярная масса красящей добавки, используемой в способе настоящего изобретения, предпочтительно составляет по меньшей мере 200 г/моль.

Особенно предпочтительными красящими добавками, используемыми в способе изобретения, являются азокрасители, хинофталоновые красители и антрахиноновые красители.

Способ изобретению включает следующие стадии:

- a) приготовление СВМПЭ, красящей добавки и усилителя цвета;
- b) формования СВМПЭ в формованное изделие;
- c) добавления усилителя цвета к СВМПЭ до или во время стадии формования и
- d) добавления красящей добавки к СВМПЭ до, во время или после стадии формования.

Согласно стадии d) красящая добавка может быть введена на разных стадиях способа настоящего изобретения.

Под добавлением красящей добавки к СВМПЭ до или во время стадии формования подразумевается, что красящая добавка будет присутствовать во время стадии формования способа. Добавление красящей добавки до или во время стадии формования может иметь преимущество в том, что красящая добавка может быть равномерно распределена по всему окрашенному формованному изделию из СВМПЭ.

В предпочтительном осуществлении красящую добавку добавляют к СВМПЭ или к усилителю цвета до СВМПЭ или усилитель цвета добавляют в процесс. Такой способ может иметь преимущество в упрощенном в целом способе получения окрашенного формованного изделия из СВМПЭ, исключая дополнительные стадии добавления красящей добавки к формованному изделию из СВМПЭ.

В другом предпочтительном осуществлении красящую добавку добавляют к СВМПЭ после стадии формования, т.е. формованное изделие включает СВМПЭ и усилитель цвета контактирует с красящей добавкой. Контактное формованного изделия с красящей добавкой может иметь преимущество в разделении стадий формования и окрашивания способа, что приводит к увеличению гибкости способа настоящего изобретения. Это может привести к преимуществу в том, что большое число окрашенных формованных изделий из СВМПЭ, выполненных в соответствии со способом настоящего изобретения, могут быть приготовлены с меньшим нарушением указанного способа. Например, стадия формования может быть выполнена на стадии непрерывного способа, а стадия окрашивания может быть выполнена периодически.

Способ окрашивания формованного изделия из СВМПЭ в соответствии с настоящим изобретением также включает процесс окрашивания продукта, включающего указанное формованное изделие, например, окрашивание ткани, включающей волокна.

В предпочтительном осуществлении красящую добавку добавляют в процессе после стадии формования в виде раствора, включающего красящую добавку или дисперсию, более предпочтительно раствора, включающего красящую добавку. В таком случае красящая добавка легко может быть добавлена к формованному изделию из СВМПЭ погружением изделия в контейнер с указанным раствором или дисперсией, называемый также красильной ванной. В качестве альтернативы, но без ограничения, раствор или дисперсию красящей добавки можно распылять на формованное изделие из СВМПЭ или могут быть добавлены к изделию из СВМПЭ с помощью метода каскада роликов. Формованное изделие из СВМПЭ может быть окрашено несколько раз одним или несколькими окрашивающими добавками и/или способами окрашивания.

Перед контактированием формованного изделия из СВМПЭ с красящей добавкой, формованное изделие может быть промыто. Промывка формованного изделия может удалить примеси с поверхности изделия и подготовить формованное изделие для процесса окрашивания. Промывка формованного изделия может быть выполнена горячим или холодным подходящим растворителем, например, водой, необязательно включающей одно или несколько моющих средств или других добавок. Процесс промывки может включать более одной стадии промывки и предпочтительно завершается одной или несколькими стадиями промывки подходящим растворителем, например, водой.

Необязательно формованное изделие из СВМПЭ может быть высушено перед контактированием с красящей добавкой.

В предпочтительном осуществлении настоящего изобретения, формованное изделие из СВМПЭ контактирует с красящей добавкой погружением формованного изделия в водную красильную ванну, включающую красящую добавку. Водная красильная ванна может иметь значение pH около 2-11, в результате чего значение pH ванны для кислотного красителя может составлять около 2,5-6,5, pH ванны для основного красителя может составлять около 8,5-10,5 и pH ванны для дисперсного красителя может составлять около 4,5-6,5. Значение pH может регулироваться с использованием различных соединений, таких как органические или неорганические кислоты и основания, а также буферных систем известного уровня техники. Поверхностно-активное вещество, как правило, неионное поверхностно-активное вещество, может быть использовано для улучшения диспергирования красящей добавки в красильной ванне. Красильную ванну можно перемешивать, чтобы оптимизировать процесс окрашивания.

Необязательно красильная ванна дополнительно включает другие вещества; они включают, но ими

не ограничиваются, вспомогательный краситель, например, Univadine PB, УФ-стабилизаторы, сшивающие агенты по меньшей мере один дополнительный краситель.

Красильная ванна может быть приготовлена последовательным добавлением необходимых ингредиентов к воде при комнатной температуре. Предпочтительно pH доводят подходящей кислотой или основанием до добавления красителя в ванну. Перед использованием красильная ванна может быть нагрета.

Предпочтительно окрашивание в красильной ванне выполняют при температуре 30-130°C. Ниже 30°C диффузия красящей добавки в формованное изделие из СВМПЭ может быть слишком медленной. Выше 130°C происходит избыточная усадка и потеря прочности формованного изделия из СВМПЭ. Предпочтительно окрашиваемые формованные изделия натянуты в процессе окрашивания, так как иначе может произойти потеря прочности формованного изделия.

Время окрашивания в красильной ванне выбрано так, чтобы интенсивность цвета была как можно выше. В общем, никакого заметного дальнейшего улучшения интенсивности цвета не получается после времени окрашивания 30 мин, в частности через 60 мин.

Необязательно способ изобретения дополнительно включает промывку окрашенного формованного изделия. Промывка окрашенного формованного изделия может удалять примеси и избыток красителя с поверхности изделия. Промывка окрашенного формованного изделия может быть выполнена горячими или холодными подходящими растворителями, например, водой, необязательно содержащей одно или несколько моющих средств или других добавок. Промывка может включать более одной стадии и предпочтительно завершается одной или несколькими стадиями промывки в подходящем растворителе, например, воде.

Стандартное оборудование может быть использовано для выполнения одной или нескольких из описанных стадий способа. Двухшнековый экструдер предпочтительно используют, по меньшей мере, для частичного выполнения стадии формования b). Использование двухшнекового экструдера может обеспечить преимущество в стабильном процессе формования, а также гомогенной композиции СВМПЭ, усилителя цвет и, если добавлен до начала процесса формования, красящая добавка в формованном изделии из СВМПЭ.

Необязательно формованные изделия из СВМПЭ, предпочтительно волокна, приобретают более высокую интенсивность цвета, если они проходят механическую обработку до окрашивания. Механическая обработка, в частности, означает приложение к волокну изгибающей нагрузки так, что составляющая силы действует на волокна перпендикулярно направлению волокна. В другом осуществлении способа изобретения формованное изделие таким образом подвергается изгибающей нагрузке до окрашивания. Поскольку, почти без исключения, изгибающая нагрузка также имеет место при обработке формованного изделия путём, например, способом изготовления ткани таслан, гофрированием, скручиванием, кручением, тканьем, вязанием или плетением, также возникают вышеуказанные преимущества, когда формованные изделия окрашивают после их включения в изделие.

Кроме того, изобретение относится к окрашенному формованному изделию из СВМПЭ с повышенной интенсивностью цвета, изготавливаемому способом настоящего изобретения.

Изобретение также относится к продукту, включающему окрашенное формованное изделие из СВМПЭ в соответствии с изобретением, предпочтительно изобретение относится к ткани, включающей окрашенное формованное изделие из СВМПЭ.

Продукт, включающий формованное изделие изобретения, может быть, но не ограничивается продуктом, выбранным из группы, состоящей из лески и рыболовных сетей, наземных сетей, грузовых сеток и штор, шнура змея, зубной нити, струны теннисной ракетки, холста, палаточного холста, нетканого полотна, лямок, сосудов под давлением, шлангов, отрывного кабеля, электрических, оптических волокон, и сигнальных кабелей, автомобильного оборудования, строительных конструкционных материалов, изделий стойких к разрезанию, удару и надрезу, защитных перчаток, композитного спортивного инвентаря, лыж, шлемов, байдарок, каноэ, велосипедов и корпуса и лонжеронов лодки, динамиков, электрической изоляции с высокими характеристиками, обтекателей, парусов и геоткани.

Ткань или продукт, включающий формованное изделие в соответствии с изобретением, могут быть получены обработкой окрашенного формованного изделия в соответствии с изобретением. Альтернативно ткань или продукт, включающий формованное изделие, могут быть получены окрашиванием ткани или изделия, включающих формованное изделие.

Количество красящей добавки, присутствующей в формованном изделии из СВМПЭ, обычно составляет 0,01-5 мас.%, предпочтительно 0,1-3 мас.%, более предпочтительно 0,2-2 мас.%, относительно массы формованного изделия. В ходе процесса предпочтительно несколько больше количество красящей добавки, чем количество предназначенное для добавления в конечное изделие. Такое большее количество используются для компенсации либо потерь красителя при обработке СВМПЭ или незначительном поглощении красителя во время процесса окрашивания.

Настоящее изобретение будет далее пояснено следующим примером и сравнительным экспериментом, но ими не ограничивается.

Методы испытаний

Характеристическая вязкость (IV) определяется в соответствии с ASTM-D1601/2004 при 135°C в декалине, время растворения составляет 16 ч, с DBPC в качестве антиоксиданта в количестве 2 г/л в растворе, путем экстраполяции вязкости, измеренной при различных концентрациях, до нулевой концентрации. Имеется несколько эмпирических соотношений между IV и Mw, но такое соотношение сильно зависит от молекулярно-массового распределения. На основе уравнения $Mw = 5,37 \cdot 10^4 [IV]^{1,37}$ (см. EP 0504954 A1) и IV равная 4,5 дл/г будет эквивалентна молекулярной массе около 422 кг/моль.

Измерения интенсивности цвета выполняют с помощью данных, полученных с использованием спектрофотометра, для определения отражения (R) тканями и оценки концентрации красителя на трикотажной ткани, выраженной коэффициентом K/S с помощью измерения отражательной способности. Для различных используемых красителей, измерение проводят при определённых длинах волн (Синий Cibacet EL - В при 590 нм, Бирюзовый Cibacet G при 610 нм, Чёрный Cibacet EL-FGL при 590 нм). Регистрируемое отражение (R) подставляют в модифицированное уравнение Кубелки Мунка $K/S = (1-R)^2/2R$ и представляют значением K/S. (E.R. Trotman, "Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibers" p 643, 4th Edition, 1970, Charles Griffin & Company Ltd., London, England).

Измерения цветостойкости проводят на окрашенных тканях в соответствии со стандартом EN ISO 105-C10, EN ISO 105-X12 и EN ISO 105-X05.

Сравнительный эксперимент А, В и С

Из Dyneema® 440-SK65 готовят ткань плотностью 260 г на квадратный метр в виде однофонтурного трикотажного полотна на плосковязальной машине 13 калибра Shima Seiki. Ткани последовательно промывают в течение 20 мин при 70°C 1 г/л Invadine DA (Huntsman) и 1 г/л карбонатом натрия с последующей промывкой горячей водой при 70°C и холодной водой при 15°C.

Промытые и ополоснутые ткани окрашивают Голубым Cibacet EL - В (Ткань А), Бирюзовым Cibacet G (Ткань В) и Черным Cibacet EL - FGL (Ткань С) соответственно.

Красильную ванну готовят добавлением вспомогательного красителя Univadine PB в воде при 25°C. pH доводят до 5,5 уксусной кислотой. Через 5 мин соответствующие красители добавляют к раствору. Количество каждого из вспомогательных веществ и красителей составляет 2 мас.% относительно сухой ткани. Промытую ткань погружают в красильную ванну (около 1 л на 100 г ткани) и температуру красильной ванны повышают до 110°C и выдерживают при постоянной температуре в течение 60 мин. Ванну охлаждают до 60°C перед сливом жидкости. Окрашенную ткань последовательно промывают горячей (70°C) и холодной (15°C) водой. Полученные таким образом ткани сушат на воздухе в течение 24 ч в условиях окружающей среды.

Полученные окрашенные ткани из Dyneema® 440-SK65 оценивают по интенсивности цвета как показано в таблице 1.

Сравнительный эксперимент D

Сравнительный эксперимент А повторяют с той разницей, что ткань окрашивают в условиях сверхкритического CO₂, как описано в EP 0873445 B1. В этом случае промытую и ополоснутую ткань сушат на воздухе в течение 24 ч, после чего помещают в автоклав. В автоклав загружают 2 мас.%. Голубого Cibacet EL - В относительно сухой ткани, продувают диоксидом углерода и нагревают со скоростью 2°C/мин до 120°C. После достижения рабочей температуры давление в автоклаве повышают до 25 МПа диоксидом углерода при перемешивании и поддержании рабочей температуры. Давление и температуру поддерживают в ходе окрашивания в течение 60 мин. По истечении времени окрашивания, автоклаву дают остыть до комнатной температуры, давление сбрасывают со скоростью 1 МПа в минуту. Окрашенные ткани последовательно промывают горячей (70°C) и холодной (15°C) водой и сушат на воздухе в течение 24 ч при комнатной температуре. Полученные окрашенные ткани из Dyneema® 440-SK65 оценивают по интенсивности цвета как показано в табл. 1.

Примеры 1, 2 и 3.

Эксперименты, идентичные сравнительным экспериментам А, В и С, выполняют с той разницей, что нить, используемую для приготовления ткани, получают по технологии гель-формования сухой смеси, состоящей из 5 мас.%, минеральных волокон, продаваемых под торговой маркой RB215-Roxul™ 1000 со средним диаметром минеральных волокон 5,5 мкм и 95 мас.% СВМПЭ с IV 27,0 дл/г. Затем сухую смесь смешивают с декалином до концентрации 9 мас.%. Полученную таким образом суспензию подают в двухшнековый экструдер с диаметром шнека 25 мм, оснащённый шестерёнчатым насосом. Раствор нагревают таким образом до температуры 180°C. Раствор прокачивают через фильеру, имеющую 64 отверстия, каждое отверстие диаметром 1 мм. Полученные таким образом волокна вытягивают с общим коэффициентом 80 и сушат в печи с горячим воздухом. После сушки волокна далее перерабатывают в указанную ткань. 3 окрашенные ткани готовят процессом окрашивания сравнительных примеров А, В и С, получая ткань 1 (синий Cibacet EL - В), ткань 2 (бирюзовый Cibacet G) и ткань 3 (чёрный Cibacet EL - FGL). Ткани 1, 2 и 3 подвергают условиям испытаний, идентичным сравнительным экспериментам. Результаты представлены в таблице 1. Ткань 1 дополнительно подвергали испытанию на цветостойкость в соответствии с EN ISO 105. Результаты представлены в табл. 2.

Пример 4.

Процесс окрашивания в сверхкритическом CO_2 в соответствии со сравнительным экспериментом D повторяют с тканью, приготовленной в соответствии с примерами 1-3. Результаты также приведены в табл. 1.

Таблица 1

Сравн. прим./Пример	Интенсивность цвета (K/S коэффициент)
Сравн. прим. А	2,1
Сравн. прим. В	1,1
Сравн. прим. С	1,7
Сравн. прим. D	1,0
Пример 1	6,1
Пример 2	2,4
Пример 3	5,3
Пример 4	2,3

Таблица 2

Цветостойкость ткани 1	Уровень	Стандарт
Стирка	4 – 5	EN ISO 105-C10
Подцветка	4 – 5	EN ISO 105-X12
Сухое скатывание	5	EN ISO 105-X12
Влажное скатывание	4 – 5	EN ISO 105-X12
Метанол	4 – 5	EN ISO 105-X12
DMF	4 – 5	EN ISO 105-X12
Органический растворитель (сухая чистка)	1 – 2	EN ISO 105-X05

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ повышения интенсивности цвета окрашенного формованного изделия из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), включающий стадии:

а) приготовление СВМПЭ, красящей добавки и усилителя цвета;
 б) формование СВМПЭ в формованное изделие из СВМПЭ;
 в) добавление усилителя цвета к СВМПЭ до или на стадии формования и
 г) добавление красящей добавки к СВМПЭ до, во время или после проведения стадии формования; причём в качестве усилителя цвета используют материал с твёрдостью, превышающей твёрдость формованного изделия, измеренную в отсутствие усилителя цвета, при этом материал, используемый для приготовления усилителя цвета, имеет твёрдость по Моосу по меньшей мере 2,5.

2. Способ по п.1, в котором стадию б) формования выполняют способом гель-формования.

3. Способ по любому из пп.1-2, в котором красящую добавку добавляют после стадии формования с помощью раствора, содержащего красящую добавку.

4. Способ по любому из пп.1-3, в котором в качестве усилителя цвета используют материал, диаметр которого составляет не более 25 мкм.

5. Способ по любому из пп.1-4, в котором формованное изделие содержит 0,1-20 об.% усилителя цвета.

6. Способ по любому из пп.1-5, в котором по меньшей мере часть усилителя цвета является жёсткими волокнами, имеющими отношение длины к ширине по меньшей мере 3.

7. Способ по любому из пп.1-6, в котором усилитель цвета выполнен из стекла, минерала, или металла, или углеродного волокна.

8. Способ по любому из пп.6 или 7, в котором жёсткие волокна являются спряденными волокнами.

9. Способ по любому из пп.1-8, в котором формованное изделие является волокном, причём титр волокна составляет не более 15 дтекс.

10. Способ по любому из пп.1-9, в котором красящая добавка представляет собой краситель, предпочтительно дисперсный краситель.

11. Способ по любому из пп.1-10, в котором молекулярная масса красящей добавки составляет не более 2000 г/моль.

12. Способ по любому из пп.1-11, в котором красящая добавка выбрана из группы, состоящей из азокрасителей, хинофталоновых красителей и антрахиноновых красителей.

13. Окрашенное формованное изделие из СВМПЭ с повышенной интенсивностью цвета, полученное способом по любому из пп.1-12, которое содержит СВМПЭ, красящую добавку и усилитель цвета, при этом усилитель цвета является материалом с твёрдостью, превышающей твёрдость формованного изделия, измеренную в отсутствие усилителя цвета, причём материал, используемый для приготовления усилителя цвета, имеет твёрдость по Моосу по меньшей мере 2,5.

14. Продукт, содержащий окрашенное формованное изделие из СВМПЭ по п.13, который выбран из группы, состоящей из лески и рыболовных сетей, наземных сетей, грузовых сеток и штор, шнура змея, зубной нити, струны теннисной ракетки, холста, палаточного холста, нетканого полотна, лямок, сосудов

под давлением, шлангов, отрывного кабеля, электрических, оптических волокон и сигнальных кабелей, автомобильного оборудования, строительных конструкционных материалов, изделий стойких к разрезанию, удару и надрезу, защитных перчаток, композитного спортивного инвентаря, лыж, шлемов, байдарок, каноэ, велосипедов и корпуса и лонжеронов лодки, динамиков, электрической изоляции с высокими характеристиками, обтекателей, парусов и геоткани.

