



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 14.06.80 (P. 224966)

Pierwszeństwo: 15.06.79 Szwajcaria

Zgłoszenie ogłoszono: 08.05.81

Opis patentowy opublikowano: 15.06.1984

Int. Cl³ C08J 3/20
D06P 3/52

CZYTELNIJA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Ciba-Geigy AG, Bazylea (Szwajcaria)

Sposób barwienia liniowych poliestrów w stopie

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób barwienia liniowych poliestrów w stopie na odcienie granatowe i ciemnoniebieskie za pomocą bis-metyloimidu kwasu perylenocząterokarboksylowego.

Stosowanie bis-metyloimidu kwasu perylenocząterokarboksylowego do barwienia poliestrów w masie jest opisane w ogłoszeniowym opisie Republiki Federalnej Niemiec DE-OS nr 2 153 087. Pomimo znakomitej trwałości wybarwionych tym pigmentem perylenowym włókien poliestrowych są otrzymane wybarwienia niezbyt interesujące z powodu mało atrakcyjnych odcieniów rudych.

W ogłoszeniowym opisie Republiki Federalnej Niemiec DE-OS nr 2 732 586 opisano sposób barwienia liniowych poliestrów w stopie, według którego jako środek barwiący stosuje się mieszaninę 0,001—0,2% wagowych znajdującej się w roztworze pochodnej kwasu perylenocząterokarboksylowego i różniącego się od niej barwnika rozpuszczalnego w polimerze.

Sposobem tym w zakresie czerwieni i żółci otrzymuje się wybarwienia o dużej sile barwy i o czystych żywych odcieniach; jednakże nie jest możliwe za pomocą tego sposobu uzyskanie odcieniów granatowych i ciemnoniebieskich.

Stwierdzono, że liniowe poliestry ze stopu można barwić na atrakcyjne odcienie granatowe i ciemnoniebieskie do niebieskoczarnych o silnej barwie, jeżeli w sposobie według wynalazku jako

2

środek barwiący stosuje się mieszaninę, składającą się z 0,2—1% wagowych bis-metyloimidu kwasu perylenocząterokarboksylowego, licząc na ilość poliestru, i z niebieskiego barwnika rozpuszczalnego w polimerze.

Jest to zaskakujące, gdyż nie można było przewidzieć, że za pomocą rudego barwnika w mieszaninie stosowanej w sposobie według wynalazku otrzyma się czyste granatowe i ciemnoniebieskie odcienie o silnej barwie, tym bardziej, że w przypadku stosowania mieszanin innych bis-fenyl- lub bis-alkilimidów kwasu perylenocząterokarboksylowego w stężeniach większych niż 0,2%, licząc na ilość poliestru, z niebieskim pigmentem rozpuszczalnym w polimerze otrzyma się mało atrakcyjne odcienie niebieskie o słabej barwie.

W celu przyspieszenia rozproszenia bis-metyloimidu kwasu perylenocząterokarboksylowego w gorącym stopie polimeru stosuje się z korzyścią drobnokrystaliczny, kondycjonowany bis-metyloimid kwasu perylenocząterokarboksylowego.

Zamiast czystego bis-metyloimidu kwasu perylenocząterokarboksylowego można w sposobie według wynalazku stosować też mieszaniny bis-metyloimidu kwasu perylenocząterokarboksylowego z innymi bis-alkilimidami, wytworzone na drodze kondensacji mieszanej wyjściowego dwubezwodnika kwasu perylenocząterokarboksylowego z metyloaminą i ze związkami oddającymi metyloami-

nę i z 1—8% molowych, licząc na 1 mol dwubez-wodnika kwasu perylenoczekterokarboksylowego, ali-fatycznych i/lub cykloalifatycznych pierwszorzę-dowych amin o 3—12 atomach węgla, takich jak bu-tyloamina, cykloheksyloamina, lauryloamina i 3-
5 -metoksypropyloamina. Mieszaniny takie w więk-szości przypadków w porównaniu z wytworzonym w zwykły sposób, czystym i niekondycjonowanym grubokrystalicznym bis-metyloimidem kwasu pery-lenoczekterokarboksylowego występują w postaci drobnokrystalicznej i dlatego łatwiej rozpraszają-
10 cej się w gorącym stopie polimeru.

Jako niebieskie pigmenty rozpuszczalne w poli-merze można stosować przedstawicieli różnych klas barwników; muszą one jednak dysponować wystarczającą wytrzymałością cieplną oraz wyka-zywać absorpcję światła w zakresie 550—800 nm.

Korzystnie stosuje się ftalocyjaniany rozpusz-czalne w polimerze, zwłaszcza alkiloamidy lub al-
15 koksyal-kiloamidy kwasu Cu-ftalocyjanino-trój- lub -czterosulfonowego, zawierające 1—20 atomów węgla w rodnikach alkilowych.

Szczególnie korzystne są niebieskie barwniki an-trachinonowe, zwłaszcza amino-, alkiloamino-, cy-
20 kloheksyloamino-, hydroksyal-kiloamino-, alkoksy-alkiloamino- lub fenyloaminoantrachinony, które mogą jako dalsze grupy auksochromowe zawierać jeszcze grupy hydroksylowe, fenylotio lub benzoil-
25 loaminowe.

Jako przykłady należy wymienić 1,4-bisaryloa-minoantrachinony, zwłaszcza ewentualnie w rod-niku antrachinonowym i lub w rodnikach fenylo-
30 wych dalej podstawione 1,4-bisfenyloaminoantra-chinony, takie jak 1,4-bis-chlorowcofenyloaminoan-trachinony, 1,4-mezydinoantrachinon, 1,4-bis-[2',4',
35 6'-trójmetylo-3'-fenyloaminosulfonylo-cykloheksy-lo/-amino]-antrachinon, 1,4-bis-[2',6'-dwumetyloami-lino/-6,7-dwuchloroantrachinon, nadto mieszaninę izomerów 1,4-bis-[dwuchloroanilino/-antrachinonu, wytworzoną według francuskiego opisu patentowe-
40 go nr 1571 171, oraz 1-aryloamino-hydroksyantra-chinony, zwłaszcza 1-fenyloamino-4-hydroksyantra-chinony, np. 1-/4-acetaminoanilino/-4-hydroksyan-trachinon lub 1-/4-propionyloaminoanilino/-4-hy-
45 droksyantrachinon, poza tym techniczną mieszaninę 1-/4'-acetaminoanilino/-4-hydroksyantrachinonu z 1,4-bis-/4'-acetaminoanilino/-antrachinonem, wreszcie 1-aryloamino-4-acyloaminoantrachinony, zwłaszcza w rodniku fenylowym i benzoilowym ewentualnie podstawiony 1-fenyloamino-4-benzoil-
50 aminoantrachinon, taki jak 1-fenyloamino-4-ben-zoiloaminoantrachinon.

Stosunek barwnika rozpuszczalnego w polimerze do poliestru może w zależności od żądanej siły barwy zmieniać się w szerokim zakresie. Na ogół zaleca się stosowanie 0,005—2 części barwnika na 100 części poliestru. W każdym razie barwnik ten, w przeciwieństwie do bis-metyloimidu kwasu perylenoczekterokarboksylowego, musi być całkowicie rozpuszczony w polimerze a też jeszcze we włók-nie występować w stanie rozpuszczonym.

Bis-metylimid kwasu perylenoczekterokarboksylo-
55 wego można przed lub podczas przebiegu barwie-nia mieszać z barwnikiem rozpuszczalnym w poli-

merze. Jeśli to mieszanie ma miejsce przed proces-em barwienia, to celowo stosuje się postać wstęp-nie zdyspergowaną, np. tak zwaną przedmieszkę lub preparat, którą wykonuje się wobec dodatku
5 dużych ilości nośnika, przykładowo 20—95% wa-gowych nośnika. Jako nośnik nadaje się zwłaszcza politereftalan etylenowy, taki jaki stosuje się do wytwarzania włókien albo taki lub inny poliester o niskiej temperaturze mięknienia, jak np. poli-sebacynian etylenowy lub kopolikondensat polie-
10 strowy, nadto polistyren o temperaturze mięknie-nia powyżej 100°C.

Jako liniowe polimery zarówno odpowiednie ja-ko nośnik w preparatach jak i jako substrat pod-dawany barwieniu należy wspomnieć zwłaszcza te polimery, które otrzymuje się na drodze polikon-densacji kwasu tereftalowego, lub jego estrów, z glikolami o wzorze $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$, w którym
15 n oznacza liczbę 2—10, lub z 1,4-dwu-/hydroksy-metylo-/cykloheksanem, albo na drodze polikon-densacji glikoloeterów kwasów hydroksybenzoeso-
20 wych, np. kwasów p-/β-hydroksyetyloksy/-benzoeso-
25 wych. Pojęcie liniowe polimery obejmuje też ko-poliestry, które otrzymuje się na drodze części-
30 wego zastąpienia kwasu tereftalowego przez inny kwas dwukarboksylowy lub hydroksykarboksylo-
35 wy i/lub na drodze częściowego zastąpienia gliko-lu przez inny diol.

Szczególnie interesujące są jednak politereftala-ny etylenowe.

Przeznaczone do barwienia liniowe poliestry miesza się celowo w postaci proszku, krajanki lub
40 granulatów razem z barwnikami. Może to zacho-dzić np. na drodze powlekania cząstek poliestru drobno rozproszonym, suchym sproszkowanym barwnikiem lub na drodze traktowania cząstek poli-
45 estru roztworem lub zawiesiną barwnika w wodzie lub w rozpuszczalniku organicznym i następ-
50 nego usunięcia rozpuszczalnika. Tak traktowane cząstki poliestru stapia się w znany sposób w wy-tłaczarce i wytłacza w postaci przedmiotów, zwa-
55 szcza w postaci folii lub włókien albo odlewa w postaci płyt.

Srodek barwiący można też dodawać bezpo-srednio do stopionego poliestru np. sposobem
wstrzykiwania.

Poliestry otrzymane sposobem według wynalaz-ku zawierają bis-metyloimid kwasu perylenocze-
50 rokarboksylowego w drobno rozproszonym stanie nierozpuszczonym. Wybarwienia te odznaczają się nadzwyczaj wysoką siłą barwy, równomiernością, czystością, jaskrawością, nasyceniem i wysoką od-pornością na światło pomimo nieznacznych ilości barwnika.

Włókiennicze właściwości i włókiennicza trwa-
60 łość wybarwień włókien przedziałniczych, barwio-nych sposobem według wynalazku, nie ponoszą uszczerbku wskutek dodatku związku peryleno-
wego.

Sposobem według wynalazku wybarwione pod-czas przedzenia włókna można dobarwiać za po-mocą barwników dyspersyjnych w znany spo-sób.

W podanych niżej przykładach części oznacza-

ją, o ile nie zaznaczono inaczej, części wagowe, procenty oznaczają procenty wagowe, a temperaturę podano w stopniach Celsjusza.

Przykład I. 1000 części granulatu politereftalanu etylenowego, 10 części 3-izopropoksypropyloamidu kwasu miedzioftalocyjaninocterosulfonowego oraz 2 części bis-metyloimidu kwasu perylenoczekarbonsyloowego intensywnie miesza się w mieszarce bębnowej, po czym w ciągu około 24 suszy się w temperaturze 100° pod ciśnieniem 2 kPa. Z tak traktowanego granulatu formuje się włókno w temperaturze około 290° metodą przędzenia ze stopu. Otrzymuje się żywe, silnie barwne granatowe wybarwienia o znakomitej odporności na światło i trwałości wybarwień włókienniczych.

Przykład II. Jeżeli postępuje się analogicznie jak w przykładzie I, lecz zamiast 10 części 3-izopropoksypropyloamidu kwasu miedzioftalocyjaninocterosulfonowego stosuje się 16 części 3-metoksypropyloamidu kwasu miedzioftalocyjaninocterosulfonowego a zamiast 2 części stosuje się 4 części bis-metyloimidu kwasu perylenoczekarbonsyloowego, to otrzymuje się silnie barwne granatowe wybarwienia o analogicznych właściwościach.

Przykład III. W dwukorytkowym gniotowniku dwumieszadłowym zagniata się w ciągu 5 godzin w temperaturze 70—75° 80 części 3-metoksypropyloamidu kwasu miedzioftalocyjaninocterosulfonowego, 20 części bis-metyloimidu kwasu perylenoczekarbonsyloowego, 500 części drobno zmielonego chlorku sodowego, 150 części poliestru o przedziale topnienia 80—130° (produkt handlowy o nazwie Dynapol L 206 firmy Dynamit Nobel) i 100 części alkoholu dwuacetonowego.

Przez dodanie 100 części wody zagnieciona masa rozpada się na zgrubny granulát a ten w celu subtelnego zgranulowania poddaje się mieleniu na mokro za pomocą dowolnie dużej ilości wody w koloidalnym młynie zębatkowym. Otrzymaną zawiesinę sączy się, przemywa wodą do braku soli i rozpuszczalnika, a placek filtracyjny suszy się w suszarce próżniowej w temperaturze 70°. Łatwo spiekającą się masę suchą sproszkowuje się. Otrzymany niebieski preparat zawiera 40% barwnika. Proszek ten można stosować tak, że albo wtapia się go w wytłaczarce do granulátów, albo przerabia na przedmieszkę o niższej zawartości barwnika.

Sposobem omówionym w przykładach I i II otrzymuje się zatem granatowo zabarwione włókna poliestrowe o znakomitych właściwościach.

Przykład IV. Jeżeli postępuje się analogicznie jak w przykładzie I, lecz zamiast 10 części 3-izopropoksypropyloamidu kwasu miedzioftalocyjaninocterosulfonowego stosuje się 10 części barwnika o wzorze przedstawionym na rysunku, to otrzymuje się silnie barwne, jaskrawe wybarwienia ciemnoniebieskie o równie dobrych właściwościach.

Przykład V. Jeżeli jako barwnik rozpuszczalny w polimerze stosuje się 1-fenylamino-4-benzoilaminoantrachinon i postępuje się analo-

gicznie jak w przykładzie IV, to otrzymuje się silnie barwne ciemnoniebieskie żywe wybarwienia o równie dobrych właściwościach.

Przykład VI. a) 240 części sproszkowanego politereftalanu etylenowego, 50 części 3-metoksypropyloamidu kwasu miedzioftalocyjaninocterosulfonowego o barwie niebieskiej z odcieniem zielonym i 10 części bis-metyloimidu kwasu perylenoczekarbonsyloowego miesza się w ciągu 1,5 godziny w zbiorniku o podstawie rolkowej. Mieszaninę tę suszy się w ciągu 48 godzin w temperaturze 80° w suszarce próżniowej. Następnie z mieszanki tej w wytłaczarce jednoślismakowej (średnica ślimaka = 20 mm, L : D = 20, temperatura 230°) wytłacza się drut o średnicy 2 mm, a drut ten na krawalnicy tnije się na cylindryczny granulát o długości 2—3 mm. Otrzymany preparat zawiera 20% barwnika.

b) Jeśli sposobem podanym w przykładzie I zmiesza się 50 części tego preparatu z 950 częściami granulatu politereftalanu etylenowego i formuje się włókna w temperaturze około 290°, to otrzymuje się silnie barwne granatowe wybarwienia o równie dobrych właściwościach.

Przykład VII. a) W dwukorytkowym gniotowniku dwumieszadłowym zagniata się w ciągu 5 godzin w temperaturze 70—75° 100 części bis-metyloimidu kwasu perylenoczekarbonsyloowego, 500 części drobno zmielonego chlorku sodowego, 150 części poliestru o przedziale topnienia 80—130° (produkt handlowy o nazwie Dynapol L 206, firmy Dynamit Nobel) i 100 części alkoholu dwuacetonowego.

Przez dodanie 100 części wody zagnieciona masa rozpada się na zgrubny granulát a ten w celu subtelnego zgranulowania poddaje się mieleniu na mokro za pomocą dowolnie dużej ilości wody w koloidalnym młynie zębatkowym. Otrzymaną zawiesinę sączy się, przemywa wodą do braku soli i rozpuszczalnika, a placek filtracyjny suszy się w suszarce próżniowej w temperaturze 70°. Łatwo spiekającą się suchą masę sproszkowuje się. Proszek ten można stosować tak, że albo wtapia się go w wytłaczarce do granulátów, albo przerabia na przedmieszkę o niższym stężeniu barwnika.

b) Jeżeli sposobem podanym w przykładzie I miesza się 5 części tego 40% preparatu z 1000 części granulatu poliestrowego i z 10 częściami 3-izopropoksypropyloamidu kwasu miedzioftalocyjaninocterosulfonowego oraz formuje włókna w temperaturze około 290°, to otrzymuje się silnie barwne granatowe wybarwienia o równie dobrych właściwościach.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób barwienia liniowych poliestrów w stopie na odcienie granatowe i ciemnoniebieskie, **znamienny tym**, że jako środek barwiący stosuje się mieszaninę, składającą się z 0,2—1% wagowych bis-metyloimidu kwasu perylenoczekarbonsyloowego, licząc na ilość poliestru, i z nie-

bieskiego barwnika rozpuszczalnego w polimerze.

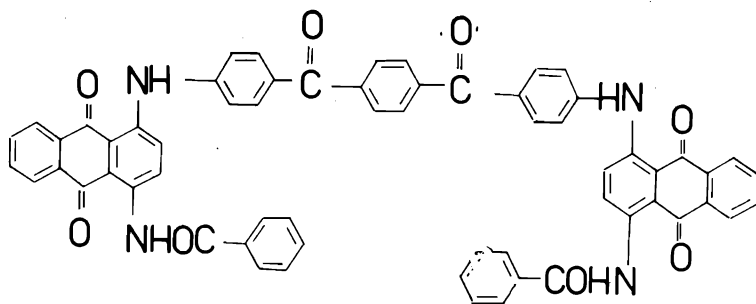
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako barwnik rozpuszczalny w polimerze stosuje się pochodną ftalocyjaninową.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że stosuje się alkiloamid lub alkoksy-alkiloamid kwasu Cu-ftalocyjanino-trój- lub -cztero-sulfonowego.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**,

że jako barwnik rozpuszczalny w polimerze stosuje się barwnik antrachinonowy.

5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że stosuje się amino-, alkiloamino-, cykloheksyloamino-, hydroksyalkiloamino-, alkoksyalkiloamino- lub fenyloaminoantrachinon, który jako dalsze grupy auksochromowe może zawierać jeszcze grupy hydroksylowe, fenylotio- lub benzoiloamino-



Wzór