

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY

# 90159

Patent dodatkowy  
do patentu \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 28.07.73 (P. 164369)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 01.03.75

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1977

MKP C08g 53/04  
C08f 47/04

Int. Cl.<sup>2</sup> C08J 3/20

CZYTELNIA

Urząd Patentowy  
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Edward Maślowski, Eugeniusz Klimek, Ludwik Fiszer,  
Gabriel Włodarski, Jan Kraska

Uprawniony z patentu: Instytut Włókien Sztucznych i Syntetycznych, Łódź;  
Politechnika Łódzka, Łódź (Polska)

## Sposób barwienia w masie syntetycznych poliestrów, poliolefin i poliamidów

Przedmiotem wynalazku jest sposób barwienia w masie syntetycznych poliestrów, zwłaszcza politereftalanu etylenowego oraz poliolefin i poliamidów.

Wiadomo, że politereftalan etylenowy jak również polipropylen i polietylen nie posiadają grup chemicznie czynnych zdolnych do chemicznego wiązania barwników. Ponadto są one w wysokim stopniu zorientowane i krystaliczne i dlatego też są szczególnie trudne do barwienia powierzchniowego. Dobre wyniki natomiast daje barwienie tych polimerów w masie, to znaczy w procesie wytwarzania np. włókien lub ich przerobu przez pudrowanie barwnikiem granulatu polimeru przed stopieniem i wyprzędzeniem włókna, lub przez wtryskiwanie koncentratu barwnika bezpośrednio do głowicy przędzarki jak również przez dodanie barwnika w trakcie procesu polimeryzacji.

Z uwagi na wysokie temperatury przerobu poliestrów poliolefin i poliamidów, substancja barwiąca powinna być odporna na temperatury rzędu około 300°C oraz mało lotna w warunkach barwienia i dalszej obróbki, gdyż w przeciwnym wypadku barwnik ulegnie rozkładowi lub będzie sublimować powodując w procesie np. przędzenia ze stopu nierównomierne zabarwienie masy. Poza tym wytworzone z tych włókien tkaniny poddawane plisowaniu i innym procesom cieplnym będą zmieniały odcień barwy.

W związku z powyższym, tylko niewielka liczba barwników organicznych znalazła zastosowanie do barwienia w masie syntetycznych poliestrów, poliolefin i poliamidów, ponieważ barwniki organiczne są na ogół mało odporne na temperatury stosowane podczas stapiania i dalszej obróbki wyrobów np. włókien.

Znane jest barwienie w masie syntetycznych poliestrów, poliolefin i poliamidów związkami typu policykloketonów o co najmniej trzech skondensowanych pierścieniach nie zawierających grup sulfonowych np. niektórymi pochodnymi chinakrydonu, ftaloiloakrydonu, pyrazoloantronu i perylenu. Wymienione barwniki nie rozpuszczają się w stopionym polimerze i w związku z tym wymagają wysokiego stopnia rozdrobnienia rzędu poniżej 2 mikronów. Taki stopień rozdrobnienia jest konieczny aby zapobiec zakłóceniom w procesie formowania np. włókien lub folii, jak również obniżeniu ich właściwości fizyko-mechanicznych oraz dla uzyskania odpowiednio wysokiej wydajności kolorystycznej stosowanych barwników.

Uzyskanie rozdrobnienia barwnika poniżej 2 mikronów jest procesem bardzo kosztownym i kłopotliwym, a niekiedy wręcz niemożliwym z uwagi na wysoką elektryzację i aglomerację niektórych związków.

Stwierdzono doświadczalnie, że grupa barwników antrapirymidonowych jest szczególnie trwała w temperaturach stosowanych podczas barwienia poliestrów, poliolefin i poliamidów w masie oraz nie wymaga kłopotliwej dodatkowej operacji wysokiego stopnia rozdrobnienia, ponieważ w warunkach formowania np. włókien lub folii barwniki te ulegają stopieniu i częściowemu rozpuszczeniu, co ułatwia znakomicie homogenizację mieszaniny.

Stwierdzono dalej, że stosowanie barwników tej grupy do barwienia poliestrów daje dodatkowy efekt polegający na jednoczesnym modyfikowaniu ich struktury krystalicznej w trakcie barwienia, co wpływa korzystnie na dalszy ich przerób i poprawia niektóre własności otrzymanych wyrobów, szczególnie włókien.

Według wynalazku, sposób barwienia w masie syntetycznych poliestrów, zwłaszcza politereftalanu etylenowego oraz poliolefin i poliamidów polega na zastosowaniu jako substancji barwiącej jednego lub więcej barwników o ogólnym wzorze 1, w którym P oznacza związek 7 H Benz[e]perimidono-7on zwany także układem 1'9' antrapirymidynowym o wzorze 2, Y oznacza grupę  $-NH-$ ,  $R_1$  i  $R_2$  oznaczają atomy wodoru, chloru, bromu, grupę trójfluorometylową, alkil o ilości atomów węgla 1–5, grupę alkoksylową o ilości atomów węgla 1–4, grupę karboksylową lub estry grupy karboksylowej, gdzie alkil zawiera 1–2 atomów węgla, grupę karbamidową lub jej mono- lub dwualkilopochodne gdzie alkil zawiera 1–5 atomów węgla lub grupę mono- lub dwu  $\gamma$ -hydroksyamidową, Z oznacza grupy amidową lub mocznikową, T oznacza rodnik alifatyczny o ilości atomów węgla 1–18 lub rodnik aromatyczny jak benzenowy, dwufenylowy lub antrachinonowy lub rodnik benzenowy o wzorze 3, gdzie  $R_3$  i  $R_4$  oznaczają atomy wodoru, chloru, bromu, grupy: nitrową, metylową, etylową, trójfluorometylową, karboksylową lub estry alkilowe grupy karboksylowej gdzie alkil zawiera 1–4 atomów węgla.

Proces barwienia prowadzi się przez wprowadzenie jednego lub kilku wymienionych barwników do poliestrów, poliolefin lub poliamidów w znany sposób, stosowany w technice barwienia polimerów syntetycznych w masie. Na ogół barwnikami w postaci proszku powleka się granulaty polimeru przez wymieszanie w mieszalniku bębnowym, a następnie przez wymieszanie w mieszalniku bębnowym, a następnie zabarwioną mieszaninę stapia się i np. przędzie z niej włókno lub wytłacza folię. Można również barwić na przykład poliester w masie podczas jego wytwarzania przez ogrzewanie mieszaniny składników tworzących polimer, takich jak kwas tereftalowy lub ftalan dwumetylowy i glikol etylenowy, po uprzednim dodaniu do jednego ze składników barwnika lub mieszaniny wymienionych barwników lub przez wtryskiwanie bezpośrednio do stopionego polimeru w głowicy przędzalniczej koncentratu barwnika.

Modyfikujące działanie omawianych barwników w zastosowaniu do barwienia w masie poliestrów polega na plastyfikacji strukturalnej oraz na heterogenicznie nukleowanej krystalizacji polimeru. Barwniki te w granicach stężeń stosowanych przy barwieniu rozpuszczają się częściowo w masie polimeru, a częściowo występują w formie zagregowanej. Stwierdzono, że ta część barwnika, która uległa rozpuszczeniu koncentruje się jedynie na powierzchni nadcząsteczkowych elementów struktury polimeru – krystalitów i sferolitów, nie powodując ich rozkładu lecz zwiększając ich ruchliwość, a tym samym możliwość wzajemnego przemieszczania się podczas rozciągania i dalszej obróbki włókna lub folii. Nierozpuszczone natomiast w polimerze cząstki barwnika, równomiernie w nim rozproszone, działają jako swego rodzaju zarodki krystalizacji i przyspieszają tym samym krystalizację polimeru. Nukleujące działanie barwników prowadzi do znacznych zmian w budowie morfologicznej polimeru, przy czym zmiany te polegają głównie na zmniejszeniu rozmiarów krystalitów i sferolitów, oraz na tworzeniu się bardziej równomiernej struktury krystalicznej polimeru.

Dzięki zwiększeniu równomierności struktury krystalicznej polimeru, mniejszym rozmiarom elementów tej struktury oraz plastyfikacji strukturalnej ułatwiającej wzajemne przemieszczanie się makrocząsteczek i agregatów nadcząsteczkowych, włókna poliestrowe barwione w masie wymienionymi barwnikami charakteryzują się w porównaniu z włóknami poliestrowymi niebarwionymi, zwiększoną zdolnością do rozciągania i dalszego przerobu, większą równomiernością grubości, większą wytrzymałością i wydłużeniem, a także lepszymi właściwościami zmęczeniowymi.

Z uwagi na zwiększoną zdolność do rozciągania i dalszego przerobu jak np. teksturowanie, bistabilizacja i wytwarzanie dzianin, proces produkcji przebiega bez zakłóceń a ilość odpadów jest mniejsza niż w przypadku włókien niebarwionych.

Wybarwienia otrzymane sposobem według wynalazku wykazują dobrą trwałość na pranie, parowanie pod ciśnieniem, pot, suche pranie, suchą obróbkę na gorąco np. w procesach układania fałd oraz odporność na światło.

Przytoczone przykłady wyjaśniają wynalazek.

**P r z y k ł a d 1.** Do mieszalnika bębnowego przepłukanego suchym azotem wysypuje się 100% wagowych polietylenotereftalanu w postaci granulatu o lepkości istotnej 0,670 i zawartości wilgoci 0,003% wagowych oraz

0,3% wagowe sproszkowanej 6/p-benzoilokarboksyloamino/4-fenyloamino 1'9' antrapirymidyny i miesza przez 30 minut przy obrotach mieszalnika wynoszących 40 obrotów/min. i nadciśnieniu azotu w mieszalniku wynoszącym 0,4 atm. Następnie równomiernie zabarwiony granulat polimeru wprowadza się do zasobnika przędzarki i formuje włókna przez stopienie polimeru w temperaturze 295°C i wytłaczanie przez otworki dyszy przędzalniczej. Surowe włókno poddaje się rozciąganiu w temperaturze 170°C z szybkością 623 m/min stosując współczynnik rozciągu = 3,22. Otrzymane włókno posiada wytrzymałość — 4,9 G/den, wydłużenie — 29% oraz współczynniki: zmienności grubości — 0,06%, zmienności wytrzymałości — 1,3% i zmienności wydłużenia 7,0%. Włókno charakteryzuje się żywą żółtą barwą o dużej odporności na działanie światła, pranie w detergentach i pranie na sucho w rozpuszczalnikach organicznych.

Otrzymane w tych samych warunkach włókno niebarwione posiada wytrzymałość — 4,5 G/den, wydłużenie — 25% oraz współczynniki: zmienności grubości — 0,15%, zmienności wytrzymałości — 2,5% i zmienności wydłużenia — 9,2%.

**Przykład II.** 0,5% wagowych sproszkowanej 6-benzoilamino-4-fenyloamino 1'9' antrapirymidyny miesza się w mieszalniku bębnowym ze 100 częściami wagowymi polietylenotereftalanu w postaci granulatu o lepkości istotnej 0,670 aż do uzyskania jednorodnej mieszaniny. Tak otrzymaną mieszaninę polimeru i barwnika suszy się w temperaturze 130°C pod zmniejszonym ciśnieniem około 10 mm Hg, a następnie stapia i przędzie włókno jak w przykładzie I.

Otrzymuje się włókno o zabarwieniu intensywnie pomarańczowym, które posiada wytrzymałość — 5,5 G/den, wydłużenie — 30% oraz współczynniki: zmienności grubości — 0,05%, zmienności wytrzymałości — 1,1% i zmienności wydłużenia — 6,2%. Barwniki we włóknie wykazuje bardzo dobrą trwałość na działanie światła, pranie w detergentach i pranie na sucho.

Otrzymane w tych samych warunkach włókno niebarwione posiada wytrzymałość — 5,5 G/den, wydłużenie — 28% oraz współczynniki: zmienności grubości — 0,1%, zmienności wytrzymałości — 2,2% i zmienności wydłużenia — 8,5%.

**Przykład III.** Z polietylenotereftalanu o lepkości istotnej 0,670 i zawartości wilgoci 0,003% wagowych formuje się włókno przez stopienie polimeru w temperaturze 295°C i wytłoczenie przez otworki dyszy umieszczonej w głowicy przędzalniczej. Równocześnie za pomocą dodatkowego ekstrudera wtryskuje się bezpośrednio do stopionego polimeru w głowicy przędzalniczej koncentrat barwnika zawierający 20 części wagowych 6/p-fenylo-benzoilamino/4-fenyloamino 1'9' antrapirymidyny i 80 części wagowych polietylenotereftalanu. Koncentrat barwnika wtryskiwany jest z taką wydajnością aby zawartość barwnika w masie włókna wynosiła 1% wagowy.

Otrzymuje się włókno o pomarańczowym zabarwieniu, dobrej trwałości na działanie światła, pranie w detergentach i pranie na sucho. Włókno posiada wytrzymałość — 4,8 G/den, wydłużenie — 27% oraz współczynniki zmienności grubości — 0,08%, zmienności wytrzymałości — 1,8% i zmienności wydłużenia — 6,6%.

Otrzymane w tych samych warunkach włókno niebarwione posiada właściwości jak w przykładzie I.

**Przykład IV.** 100% wagowych polietylenotereftalanu o lepkości istotnej 0,670 w postaci granulatu wysuszonego do zawartości wilgoci poniżej 0,003% wagowych miesza się z 0,1% wagowymi 6-acetyloamino-4-fenyloamino 1'9' — antrapirymidyny i 0,1% wagowymi 6-benzoilamino-4' — 1'9' antrapirymidyny. Z tak otrzymanej mieszaniny przędzie się włókno jak w przykładzie I.

Otrzymuje się włókno o żywym żółto-pomarańczowym zabarwieniu, bardzo trwałym na działanie światła, pranie w detergentach i pranie na sucho. Włókno posiada wytrzymałość — 4,8 G/den, wydłużenie — 28% oraz współczynniki: zmienności grubości — 0,05%, zmienności wytrzymałości — 1,2% i zmienności wydłużenia — 6,8%.

Otrzymane w tych samych warunkach włókno niebarwione posiada wymienione wyżej wskaźniki fizyko-mechaniczne o wartościach jak w przykładzie I.

**Przykład V.** 100% wagowych dwumetylotereftalanu, 70% wagowych glikolu etylenowego i 0,05 wagowych octanu cynku, miesza się w reaktorze ogrzewając stopniowo do temperatury 230°C. W zakresie temperatur 140–210°C oddestylowuje się metanol powstający w reakcji, a w temperaturze 210–230°C oddestylowuje się nadmiar glikolu etylenowego. Przed oddestylowaniem glikolu etylenowego do reaktora wprowadza się 0,02% wagowych kwasu fosforowego. Następnie mieszaninę przetłacza się do reaktora polikondensacji, do którego wprowadza się 0,05% wagowych trójtlenku antymonu i 1% wagowy 6/p-chlorobenzoilo-amino-/4/4'karboksyfenyloamino/1'9' antrapirymidyny.

Polikondensację prowadzi się w temperaturze 280°C pod ciśnieniem 1 mm Hg przez okres 2 godzin. Ze stopionej masy wytłacza się granulat o zabarwieniu ciemno pomarańczowym i lepkości istotnej 0,660. Z tak otrzymanego granulatu przędzie się włókno jak w przykładzie I.

Otrzymane włókno posiada bardzo dobrą trwałość wybarwienia, wytrzymałość — 5,2 G/den, wydłużenie 35% oraz współczynniki: zmienności grubości — 0,03%, zmienności wytrzymałości — 0,9% i zmienności wydłużenia — 5,5%.

Otrzymane w tych samych warunkach włókno niebarwione posiada wytrzymałość — 5,3 G/den, wydłużenie — 30% oraz współczynniki: zmienności grubości — 0,12%, zmienności wytrzymałości — 2,1% i zmienności wydłużenia — 8,5%.

**Przykład VI.** Z polipropylenu o wskaźniku płynięcia 13 g/10 min formuje się włókno przez stapianie polimeru w temperaturze 285°C i wytłoczenie przez otworki dyszy przędzalniczej. Równocześnie wtryskuje się bezpośrednio do stopionego polimeru w głowicy przędzalniczej koncentrat barwnika zawierający 30% wagowych 6-oleinoamino 4-feniloamino 1'9' antrapirymidyny i 70% wagowych polipropylenu. Koncentrat barwnika wtryskiwany jest z taką wydajnością aby zawartość barwnika w masie włókna wynosiła 1% wagowy.

Surowe włókno poddaje się rozciąganiu w temperaturze 100°C z szybkością 600 m/min stosując współczynnik rozciągu = 5,0.

Otrzymuje się włókno polipropylenowe o pomarańczowym zabarwieniu i dobrych trwałościach na światło i pranie.

**Przykład VII.** Z polietylenu niskociśnieniowego o wskaźniku płynięcia 7 g/10 min formuje się włókno przez stapianie polimeru w temperaturze 305°C i wytłaczanie przez otworki dyszy umieszczonej w głowicy przędzarki.

Równocześnie wtryskuje się bezpośrednio do stopionego polimeru w głowicy przędzalniczej koncentrat barwnika zawierający 50% wagowych 6-benzoilamino 4-feniloamino 1'9' antrapirymidyny i 50% wagowych oleju parafinowego. Koncentrat barwnika wtryskiwany jest z taką wydajnością aby zawartość barwnika w masie włókna wynosiła 0,5% wagowego. Następnie surowe włókno poddaje się rozciąganiu w temperaturze około 100°C z szybkością 600 m/min stosując współczynnik rozciągu = 5,5.

Otrzymuje się włókno polietylenowe o zabarwieniu żółto-pomarańczowym i dobrych trwałościach na światło i pranie.

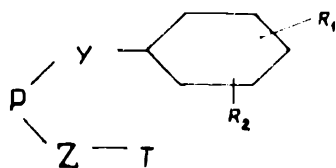
**Przykład VIII.** Do mieszalnika wsypuje się 100% wagowych polikaproamidu w postaci granulatu o lepkości względnej 2,60 i zawartości wilgoci 0,01% wagowych oraz 0,15% wagowych sproszkowanej 6-benzoilamino 4-4' metylofeniloamino/ 1'9' antrapirymidyny i miesza przez 30 minut przy obrotach mieszalnika wynoszących 40 obrotów/min. Następnie zabarwiony granulát wprowadza się do zasobnika przędzarki i formuje włókna przez stopienie polimeru w temperaturze 285°C i wytłaczanie przez otworki dyszy przędzalniczej.

Surowe włókno poddaje się rozciąganiu w temperaturze 20°C z szybkością 600 m/min stosując współczynnik rozciągu = 4,0.

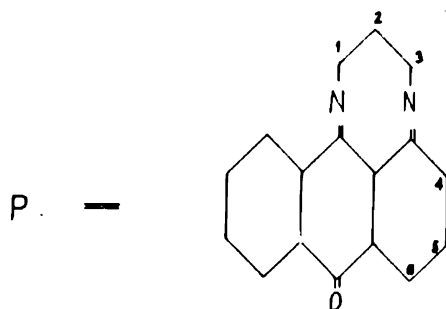
Otrzymuje się włókno poliamidowe o zabarwieniu cytrynowym i dobrych trwałościach na światło i pranie.

#### Zastrzeżenie patentowe

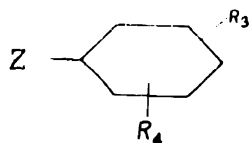
Sposób barwienia w masie syntetycznych poliestrów, poliolefin i poliamidów, z n a m i e n n y t y m, że jako substancję barwiącą stosuje się jeden lub więcej barwników o ogólnym wzorze 1, w którym P oznacza związek 7H Benz [e] perimidono-7 on zwany także układem 1'9' antrapirymidynowym o wzorze 2, Y oznacza grupę — NH—, R<sub>1</sub> i R<sub>2</sub> oznaczają atomy wodoru, chloru, bromu, grupę trójfluorometylową, alkil o ilości atomów węgla 1—5, grupę alkoksylową o ilości atomów węgla 1—4, grupę karboksylową lub estry grupy karboksylowej gdzie alkil zawiera 1—2 atomów węgla, grupę karbamidową lub jej mono- lub dwualkilopochodne gdzie alkil zawiera 1—5 atomów węgla lub grupę mono- lub dwu β-hydroksyamidową, Z oznacza grupy amidową lub mocznikową, T oznacza rodnik alifatyczny o ilości atomów węgla 1—18 lub rodnik aromatyczny jak benzenowy, dwufenylowy lub antrachinonowy lub rodnik benzenowy o wzorze 3, gdzie R<sub>3</sub> i R<sub>4</sub> oznaczają atomy wodoru, chloru, bromu, grupy: nitrową, metylową, etylową, trójfluorometylową, karboksylową lub estry alkilowe grupy karboksylowej gdzie alkil zawiera 1—4 atomów węgla.



Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3

