

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

89319

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 16.06.73 (P. 163395)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.03.75

Opis patentowy opublikowano: 15.03.1977

MKP
C08g 20/12

Int. Cl.².
C08G 69/16

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Alicja Michalak, Zbigniew Jerzy Płonka, Lidia Protoklitow,
Bronisław Fryc, Tadeusz Fredyk, Irena Kulesza

Uprawniony z patentu: Zakłady Włókien Chemicznych „Chemitex-Stilon”,
Gorzów Wielkopolski (Polska)

Sposób wytwarzania modyfikowanego włóknotwórczego poli-ε-kaproamidu o regulowanej zawartości końcowych grup aminowych

Dziedzina techniki. Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wielkocząsteczkowego włóknotwórczego poli-ε-kaproamidu modyfikowanego, o regulowanej zawartości aminowych grup końcowych, zwłaszcza odznaczającego się zwiększoną sorpcją wybranych rozpuszczalnych w wodzie organicznych barwników zasadowych.

Stan techniki. Wielkocząsteczkowy włóknotwórczy poli-ε-kaproamid, wytwarzany w skali przemysłowej metodą hydrolitycznej polimeryzacji ε-kaprolaktamu w obecności wody jako aktywatora i kwasów karboksylowych jako regulatorów stopnia polimeryzacji, zawiera w swej strukturze zarówno aminowe jak i karboksylowe grupy końcowe. Skutkiem powyższego poliamid ten oraz wytwarzane z niego włókna syntetyczne sorbują z rozтворów zarówno rozpuszczalne w wodzie organiczne barwniki kwasowe jak i barwniki kationowe o charakterze zasadowym.

Powyższe, w praktyce farbiarskiej, uniemożliwia zarówno uzyskanie głębokich wybarwień włókien poliamidowych barwnikami zasadowymi jak i osiągnięcie kontrastowych wielobarwnych efektów kolorystycznych w trakcie jednokąpielowego barwienia wyrobów włókienniczych z włókien polikaproamidowych kompozycjami barwników zasadowych i kwasowych.

Powszechnie wiadomo, iż poprzez chemiczną modyfikację poli-ε-kaproamidu istnieje możliwość bardzo silnego zwiększenia jego powinowactwa do syntetycznych barwników zasadowych. W dotychczasowych rozwiązaniach, celem uzyskania włóknotwórczego poli-ε-kaproamidu i uformowanych zeń włókien syntetycznych, wykazujących minimalną sorpcję barwników kwasowych a maksymalną sorpcję barwników kationowych – zasadowych stosowano powszechnie modyfikację poli-ε-kaproamidu na zasadzie wybiórczego blokowania aminowych grup końcowych polimeru, za pomocą substancji organicznych wielofunkcyjnych, zawierających w swym składzie jedną lub kilka wolnych grup sulfonowych ewentualnie grupy sulfonowe obok grup karboksylowych albo obok grup aminowych. Do tego rodzaju stosowanych substancji modyfikujących należą różnorodne alkilo- lub arylomonosulfokwasy, izomeryczne monosulfokwasy ftalowe, izomeryczne kwasy naftalenodwusulfonowe zawierające wolne i/lub podstawione grupy karboksylowe lub grupy aminowe, dwusulfonowe kwasy pochodne dwufe-

nylu, stilbenu lub fluorenu, N-monosulfoalkilo- lub N,N'-dwi(sulfoalkilo) - cykloalkilenodwuaminy, polisulfonowe pochodne polimerów winylowych itp., stosowane ewentualnie w postaci soli metali alkalicznych lub metali ziem alkalicznych.

Wyszczególnione modyfikatory wprowadzane są najczęściej do stopionego monomeru ϵ -kaprolaktamu przed procesem jego polimeryzacji, mieszane z granulatem polikaproamidu lub mieszane ze stopioną masą włóknotwórczego poli- ϵ -kaproamidu bezpośrednio przed procesem formowania przędz poliamidowych. Dla uzyskania wyraźnego efektu zróżnicowanej wybarwialności włóknotwórczego poli- ϵ -kaproamidu barwnikami zasadowymi, proces hydrolitycznej polimeryzacji ϵ -kaprolaktamu zaleca się prowadzić w obecności dodatków 1-1,5% wagowych wyżej wymienionych związków polisulfonowych. Powyższe jednak w praktyce technologicznej bardzo utrudnia uzyskanie włóknotwórczego poli- ϵ -kaproamidu o dostatecznie wysokim ciężarze cząsteczkowym i dobrych właściwościach przędnych ze względu na fakt, iż omawiane substancje są jednocześnie regulatorami i stabilizatorami ciężaru cząsteczkowego poliamidu. Powyższe trudności szczególnie wyraziście występują w przypadku modyfikowania poli- ϵ -kaproamidu za pomocą różnorodnych pochodnych kwasów benzenosulfonowych zawierających dodatkowo grupy karboksylowe w pierścieniu aromatycznym ewentualnie za pomocą różnorodnych kwasów naftalenodwusulfonowych.

Natomiast w przypadku polimeryzacji ϵ -kaprolaktamu w obecności różnorodnych związków czterofunkcyjnych, zawierających w cząsteczce przykładowo grupy aminowe obok grup karboksylowych i/lub obok grup sulfonowych, uzyskuje się polikaproamid zawierający określoną ilość wtrąceń polimeru częściowo usiecwowanego, co utrudnia następcze procesy formowania ze stopu oraz rozciągania surowych przędz i włókien poliamidowych oraz pogarsza ich przerobowość w przemysłach dziewiarskim, pończosznym i dywaniarskim.

Nanoszenie licznych spośród wyszczególnionych modyfikatorów na powierzchnię granulatu poliamidowego, z następczym przetapianiem opudrowanego granulatu w głowicy ekstrudera, ewentualnie mieszanie modyfikatorów z masą stopionego poliamidu, bezpośrednio przed procesem formowania włókna syntetycznego, wymaga zastosowania złożonych urządzeń mieszających i komplikuje proces technologiczny wytwarzania włókien oraz wyrobów poliamidowych przydatnych do barwienia znaną metodą różnicową.

Istota wynalazku: Celem niniejszego wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania wielkocząsteczkowego włóknotwórczego poli- ϵ -kaproamidu modyfikowanego, odznaczającego się silnie zwiększoną sorpcją wybranych rozpuszczalnych w wodzie organicznych barwników kationowych o charakterze zasadowym a minimalną sorpcją barwników kwasowych, przeznaczonego zwłaszcza do produkcji włókien i przędz syntetycznych oraz kształtowanych wyrobów włókienniczych, dziewiarskich, i dywaniarskich, barwionych w sztuce metodą barwienia różnicowego. Cel wynalazku zrealizowano prowadząc proces hydrolitycznej polimeryzacji ϵ -kaprolaktamu w obecności specjalnej dwuskładnikowej kompozycji modyfikatorów.

W przeciwieństwie do sposobów znanych, w sposobie według niniejszego wynalazku proces hydrolitycznej polimeryzacji ϵ -kaprolaktamu prowadzi się w obecności układu modyfikatorów, składającego się z sulfonowego aromatycznego kwasu dwukarboksylowego – składnika A, o wzorze ogólnym 1, w którym M oznacza atom wodoru albo atom metalu alkalicznego, korzystnie atom sodu, potasu lub litu, oraz składnika B czyli dwuaminowej soli kwasu dwukarboksylowego o wzorze 2, w którym R^1 oznacza liniową resztę alkilenową, zawierającą korzystnie 6, 8, 10 lub 12 atomów węgla, grupę 1,3-ksylilenową, grupę 1,4-ksylilenową, lub jedną z reszt o 13-17 atomach węgla o wzorze 3, 4, 5 lub 6, a R^2 oznacza liniową resztę alkilenową, korzystnie zawierającą 4, 7, 8 lub 10 atomów węgla, grupę 1,3-fenilenową lub grupę 1,4-fenilenową.

Zgodnie z istotą wynalazku, wielkocząsteczkowy włóknotwórczy polikaproamid modyfikowany, nie sorbujący organicznych barwników kwasowych, uzyskuje się poprzez polimeryzację ϵ -kaprolaktamu w obecności wody i kompozycji modyfikatorów, w której składnikiem A jest kwas 5-sulfoizoftalowy lub kwas 2-sulfotereftalowy, stosowane ewentualnie w postaci soli sodowych, potasowych lub litowych, natomiast składnikiem B kompozycji jest sól dwuaminowa kwasu dwukarboksylowego, uzyskaną w reakcji zobojętnienia ekwimolarnej ilości wybranej dwuaminy alifatycznej, alicyklicznej lub alifatyczno-aromatycznej, wybranym kwasem dwukarboksylowym alifatycznym lub aromatycznym.

Jako szczególnie korzystne do wytwarzania składników B układu modyfikatorów, zalecane są sole uzyskane z dwuamin, zawierających 6-17 atomów węgla w cząsteczce, takich jak: 1,6-dwuaminoheksan, 1,8-dwuamino-oktan, 1,10-dwuaminodekan, 1,12-dwuaminododekan, bis-/4-aminocykloheksylo/-metan, bis-/4-aminocykloheksylo/-2,2-propan, bis-/3-metylo-4-aminocykloheksylo/-metan, bis-/3-metylo-4-aminocykloheksylo/-2,2-propan, m-ksylilenodwuamina i/lub p-ksylilenodwuamina, oraz z kwasów dwukarboksylowych, zawierających od 6 do 12 atomów węgla w cząsteczce, takich jak kwasy adypinowy, azelainowy, sebacynowy, dekano-1,10-dwukarboksylowy, izoftalowy i/lub tereftalowy.

W sposobie według niniejszego wynalazku zawartość poszczególnych składników A i składników B kompozycji modyfikatorów, wprowadzanych do kaprolaktamowej mieszaniny polimeryzacyjnej, mogą zmieniać się

w szerokim zakresie stężeń lecz praktycznie korzystnym jest stosować dodatki 0,5-2,5% wagowego, najlepiej od 1 do 1,5% wagowego kwasów 2-sulfotereftalowego i/lub 5-sulfoizoftalowego ewentualnie ich soli sodowych, potasowych i/lub litowych oraz 0,2-10% wagowych, najlepiej od 0,4 do 1% wagowego dwuaminowych soli kwasów dwukarboksylowych, w stosunku do ilości ϵ -kaprolaktamu użytego do polimeryzacji. Proponowane kompozycje modyfikatorów wprowadza się do stopniowego ϵ -kaprolaktamu, zawierającego ponadto 2-5% wody i inne ewentualne składniki takie jak: dwutlenek tytanu, stabilizatory światła, antyutleniające, regulatory ciężaru cząsteczkowego itp.

Po wymieszaniu wszystkich składników uzyskaną mieszaninę reakcyjną poddaje się procesowi hydrolitycznej polimeryzacji w temperaturach 250-270°C w czasie 10-15 godzin, prowadząc proces polimeryzacji w sposób ciągły lub periodyczny znanymi metodami. Stopioną masę uzyskanego włóknotwórczego modyfikowanego poli- ϵ -kaproamidu wytłacza się następnie z urządzenia polimeryzacyjnego w postaci taśmy lub żyłki, schładza się w strumieniu zimnej wody po czym zestaloną żyłkę granuluje się w przystosowanym do tego urządzeniu. Z surowego granulatu poliamidu modyfikowanego usuwa się związki małowcząsteczkowe przez wielokrotne ługowanie gorącą wodą, po czym suszy się go w próżni do zawartości 0,01-0,05% wilgoci. Suchy granulát poli- ϵ -kaproamidu modyfikowanego sposobem według wynalazku zawiera $5-12 \cdot 10^{-3}$ milimoli/gram polimeru końcowych grup aminowych i odznacza się bardzo silnym powinowactwem do barwników zasadowych, natomiast praktycznie nie zabarwia się organicznymi barwnikami kwasowymi z wodnych roztworów.

Zastosowanie układu modyfikatorów poli- ϵ -kaproamidu proponowanych w sposobie według wynalazku, wykazało szereg korzyści praktycznych. Umożliwiło mianowicie regulowanie ciężaru cząsteczkowego poliamidu w szerokim zakresie wartości przy jednocześnie wysokim stopniu jego modyfikacji i minimalnej zawartości aminowych grup końcowych, bez pogorszenia wartości przędnych polimeru. Wyroby dziewiarskie, pończosznicze i dywanowe sporządzone z udziałem włókien poliamidowych uformowanych z poli- ϵ -kaproamidu modyfikowanego sposobem według wynalazku, zawierającego $5-12 \cdot 10^{-3}$ milimoli/gram grup aminowych, oraz włókien poliamidowych zawierających większą ilość końcowych grup aminowych, barwione w jednej kąpieli zawierającej kompozycje barwników kwasowych i zasadowych lub dyspersyjnych zabarwiają się dając wielobarwne lub wielo-odcieniowe efekty kolorystyczne zależnie od składu kąpieli farbiarskiej i warunków barwienia.

Przykład I. W mieszaninie polimeryzacyjnej o temperaturze 80°C, zawierającej 5000 g ϵ -kaprolaktamu, 125 g wody destylowanej, 105 g 18% wodnej zawiesiny dwutlenku tytanu, roztworzono 65 g soli potasowej kwasu 2-sulfotereftalowego i 72 g tereftalanu sześciometylenodwuaminy. Uzyskaną mieszaninę wprowadzono do autoklawu polimeryzacyjnego o pojemności 10 l, uprzednio przedmuchanego azotem i nagrzanego do 150°C. Zawartość autoklawu podgrzano do temperatury 260°C w ciągu 3 godzin z jednoczesnym odprowadzeniem wydzielających się oparów przez kalibrowaną kryzę $\phi = 0,25$ mm. Po upływie 90 minut od momentu rozpoczęcia polimeryzacji, ciśnienie wewnątrz autoklawu osiąga wartość 1 atm, po czym obniża się do wartości 0,2 atm. Prowadzono proces polimeryzacji w czasie 6 godzin utrzymując temperaturę 260°C przy stałym przepływie azotu nad lustrem polimeru w autoklawie. Następnie zredukowano ciśnienie w autoklawie do atmosferycznego i obniżono je do 275 mm Hg w czasie 1,5 godzin. Po zredukowaniu próżni za pomocą azotu kontynuowano proces polimeryzacji w temperaturze 260°C jeszcze w ciągu 4 godzin.

Uzyskany polikaproamid modyfikowany wytłoczono z autoklawu ciśnieniem azotu przez zawór spustowy. Formujące się w filierze strugi polimeru schładzono w wannie z wodą, po czym taśmę polimeru pokrojono na granulát o wymiarach 2 x 1,5 mm. Z uzyskanego surowego granulatu wyługowano nieprzereagowany monomer i związki niskocząsteczkowe stosując czterokrotną ekstrakcję wodą w temperaturze 98°C przy stosunku granulatu do wody 1:1,5. Granulát poddano suszeniu w temperaturze 110°C przy ciśnieniu 2 mm Hg w ciągu 24 godzin. Uzyskano granulát polikaproamidu modyfikowanego o lepkości 2,35 oznaczonej w wiskozymetrze Ubbelohde'a w temperaturze 25°C w roztworze 96% H_2SO_4 o stężeniu 1 g w 100 ml H_2SO_4 , wilgoci 0,018% zawierający $11 \cdot 10^{-3}$ milimoli/g polimeru końcowych grup aminowych, które oznaczono z roztworu polimeru w mieszaninie fenol-metanol zubożonej uprzednio alkoholowym roztworem HCl w obecności błękitu tymolowego.

Przykład II. Do mieszaniny polimeryzacyjnej o temperaturze 80°C zawierającej 5000 g ϵ -kaprolaktamu, 125 g wody destylowanej, 105 g 18% wodnej zawiesiny dwutlenku tytanu wprowadzono 50 g soli sodowej kwasu 5-sulfotereftalowego i 272 g tereftalanu sześciometylenodwuaminy. Postępując dalej jak w przykładzie I uzyskano suchy granulát poliamidu modyfikowanego o lepkości 2,70, który oznaczono w 96% H_2SO_4 jak w przykładzie I, wilgoci 0,02% zawierający $12 \cdot 10^{-3}$ milimoli/g polimeru końcowych grup aminowych, które oznaczono metodą jak w przykładzie I.

Przykład III. Do mieszaniny polimeryzacyjnej o temperaturze 80°C zawierającej 5000 g ϵ -kaprolaktamu, 125 g wody destylowanej, 105 g 18% wodnej zawiesiny dwutlenku tytanu wprowadzono 50 g soli litowej kwasu 2-sulfotereftalowego i 100 g 1,10-dekanodwukarboksylanu-bis-/4-aminocykloheksylo/metanu. Dalej po-

stępowano jak w przykładzie I i uzyskano suchy granulat polikaproamidu modyfikowanego o lepkości 2,60, który oznaczono jak w przykładzie I, wilgoci 0,02% zawierający $10 \cdot 10^{-3}$ milimoli/g polimeru końcowych grup aminowych.

Przykład IV. Sporządzono 1% wodne roztwory barwników kwasowych – 1) Lissamine Fast Yellow 2G-125 2) Lissamine Ultra Blue 4GLS produkcji firmy Imperial Chemical Industries Limited Dyestuffs Division, Anglia oraz barwników zasadowych – 1) Remacrylrot BL, 2) Remacrylblau RL produkcji firmy Farbenfabriken Hoechst A.G., NRF.

Pobierano 50 ml roztworów przygotowanych barwników, wprowadzono je do kolbek szklanych o pojemności 100 ml i podgrzano do $95-98^{\circ}\text{C}$. Do poszczególnych roztworów wprowadzono po 1 g próbek polikaproamidów modyfikowanych otrzymanych według przykładów I, II, III i barwiono je w ciągu 45 minut. Po wybarwieniu krawężek schłodzono i przepłukano ciepłą wodą. Stwierdzono, że żaden spośród otrzymanych polikaproamidów modyfikowanych nie wybarwia się badanymi barwnikami typu Lissamine. W tych samych warunkach barwienia próbki poliamidów modyfikowanych według przykładów I – III ulegają bardzo głębokiemu zabarwieniu badanymi barwnikami typu Remacryl.

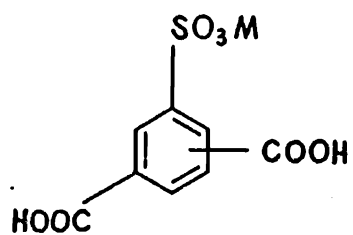
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania modyfikowanego włóknotwórczego poli-ε-kaproamidu o regulowanej zawartości końcowych grup aminowych, zwłaszcza odznaczającego się zwiększoną selektywną sorpcją rozpuszczalnych w wodzie organicznych barwników zasadowych a minimalną sorpcją barwników kwasowych, metodą hydrolitycznej polimeryzacji ε-kaprolaktamu o temperaturze $250-270^{\circ}\text{C}$, w obecności wody i dodatków substancji chemicznych blokujących aminowe grupy końcowe wytworzonego poliamidu, z n a m i e n n y t y m, że proces polimeryzacji ε-kaprolaktamu prowadzi się w obecności układu modyfikatorów, składającego się z sulfonowanego aromatycznego kwasu dwukarboksylowego – składnik A, o wzorze ogólnym 1, w którym M oznacza atom wodoru albo atom metalu alkalicznego, korzystnie atom sodu, potasu lub litu, oraz z dwuaminowej soli kwasu dwukarboksylowego – składnik B, o wzorze 2, w którym R^1 oznacza liniową resztę alkilenową, zawierającą korzystnie 6, 8, 10 lub 12 atomów węgla, grupę 1,3-ksylilenową, grupę 1,4-ksylilenową, lub jedną z reszt o 13-17 atomach węgla o wzorze 3, 4, 5, lub 6, a R^2 oznacza liniową resztę alkilenową, korzystnie zawierającą 4, 7, 8 lub 10 atomów węgla, grupę 1,3-fenilenową lub grupę 1,4-fenilenową, przy czym uzyskany polimer zawiera $5-12 \cdot 10^{-3}$ milirównoważników aminowych grup końcowych w 1 gramie polimeru.

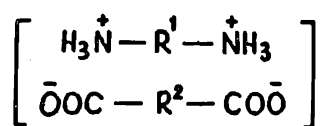
2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako składnik A stosuje się kwas 2-sulfotereftalowy lub kwas 5-sulfoizoftalowy, ewentualnie w postaci ich soli sodowych, potasowych i/lub litowych.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako składnik B stosuje się sole podwójne alternatywnie 1,6-dwuaminoheksanu, 1,8-dwuaminooktanu, 1,10-dwuaminodekanu, 1,12-dwuaminododekanu, bis-/4-aminocykloheksylo/-metanu, bis-/4-aminocykloheksylo/-2,2-propanu, bis-/3-metylo-4-aminocykloheksylo/-metanu, bis-/3-metylo-4-aminocykloheksylo/-2,2-propanu, m-ksylilenodwuaminy i/lub p-ksylilenodwuaminy alternatywnie z kwasami adypinowym, azelainowym, sebacynowym, dekano-1,10-dwukarboksylowym, izoftalowym lub tereftalowym.

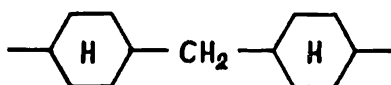
4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że proces hydrolitycznej polimeryzacji ε-kaprolaktamu prowadzi się w obecności kompozycji 0,5-2,5% wagowego, korzystnie 1-1,5% wagowego sulfonowanych kwasów dwukarboksylowych i/lub ich soli metalicznych, oraz 0,2-10% wagowych, najlepiej 0,4-1% wagowego soli podwójnej dwuaminy i kwasu.



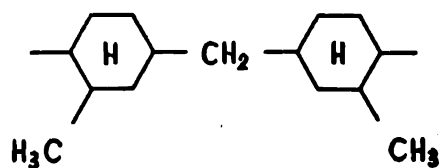
wzór 1



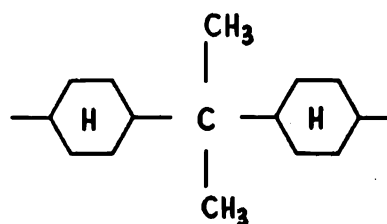
wzór 2



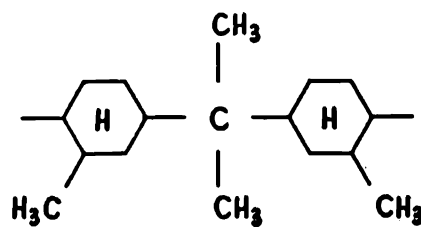
wzór 3



wzór 4



wzór 5



wzór 6