BIBLIOTEKA U.P. PRL

POLSKA RZECZPOSPOLITA LUDOWA

URZĄD PATENTOWY PRL

OPIS PATENTOWY 60700

Patent dodatkowy do patentu ————

Zgłoszono: 11.VII.1966 (P 115 548)

Pierwszeństwo: ————

Opublikowano: 15.X.1970

Kl. 8 m, 1/01

MKP D 06 p, 3/52

UKD

Właściciel patentu: Imperial Chemical Industries Limited, Londyn (Wielka Brytania)

Sposób barwienia w masie syntetycznych liniowych poliestrów

1

Wynalazek dotyczy sposobu barwienia w masie syntetycznych poliestrów liniowych, zwłaszcza politereftalanu etylenu.

Wiadomo, że substancja barwiąca poliestry liniowe w masie powinna być odporna na względnie wysokie temperatury wybarwianej stopionej masy rzędu do 300°C oraz powinna być mało lotna w warunkach barwienia i dalszej obróbki, gdyż w przeciwnym razie barwnik może ulegać rozkładowi lub sublimacji powodując np. w procesie przędzenia ze stopu nierównomierne zabarwienie. Poza tym, wytworzone z poliestru tkaniny poddawane plisowaniu i innym procesom cieplnym mogą ulegać zmianom barwy lub powodować zafarbowania innych tkanin. Również istotnym warunkiem jest, aby substancja barwiąca miała dużą odporność na działanie światła i rozpuszczalników stosowanych do prania, a także aby była odporna na działanie potu i środków bielących.

Jak wiadomo, np. z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki Północnej nr 3104233, poza pigmentami nieorganicznymi, mała ilość barwników organicznych znalazła zastosowanie do barwienia poliestrów w masie, ponieważ barwniki organiczne są na ogół mało odporne na temperatury stosowane podczas stapiania i dalszej obróbki poliestrów w procesie barwienia i przędzenia ze stopu. W wymienionym wyżej opisie patentowym jest podana grupa aromatycznych związków policyklicznych odpowiednich do tego celu, lecz wykluczane są barwniki stanowiące związki, których cząsteczka zawiera rodniki karbonylowe lub karboksylowe, nadające barwnikom rozpuszczalność w wodzie. Barwniki takie, jak dotychczas, są stosowane tylko do powierzchniowego barwienia poliestrów, z wodnych kąpieli barwiących.

2

Nieoczekiwanie stwierdzono, że barwniki policykliczne, z grupy antrachinonowych, zawierające w cząsteczce rodnik benzoilo-aminowy, z podstawnikiem karboksylowym lub estrowym są trwałe w warunkach barwienia w masie stopionych poliestrów i wykazują doskonałą intensywność wybarwienia oraz odporność na procesy cieplne związane z obróbką wyrobów włókienniczych, działaniem potu, światła i na pranie.

Przedmiotem wynalazku jest sposób barwienia w masie syntetycznych poliestrów liniowych polegający na tym, że jako barwnik stosuje się jeden lub kilka barwników o ogólnym wzorze D—$(NHCO\text{-}X\text{-}COOR)_n$, w którym D oznacza wielopierścieniowy rodnik barwnikowy zawierający co najmniej 3 skondensowane pierścienie, wykluczając rodnik barwnikowy zawierający grupy sulfonowe, X oznacza rodnik etylenowy, 1,3-fenylenowy lub 1,4-fenylenowy, R oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy, alkoksyalkilowy, hydroksyalkilowy, dwuhydroksyalkilowy lub hydroksyalkoksyalkilowy, a n oznacza wartość liczbową 1 lub 2, przy czym jeżeli n oznacza 2, to każda grupa -NHCO-X-COOR jest związana z innym pierścieniem

benzenowym rodnika barwnikowego oznaczonego symbolem D.

Jako korzystne rodniki alkilowe i alkoksylowe, oznaczone symbolem R, wymienia się niższe rodniki alkilowe i niższe alkoksyalkilowe, takie jak rodnik metylowy, etylowy, propylowy i butylowy oraz β-metoksyetylowy, β-etoksyetylowy i β- lub γ-etoksypropylowy.

Jako korzystne rodniki hydroksyalkilowe, dwuhydroksyalkilowe oraz hydroksyalkoksyalkilowe, oznaczone symbolem R, wymienia się niższe rodniki hydroksyalkilowe, niższe dwuhydroksyalkilowe oraz niższe hydroksyalkoksyalkilowe, takie jak rodnik β-hydroksyetylowy, β- lub γ-hydroksypropylowy, β, γ-dwuhydroksypropylowy, β- (β'-hydroksyetoksy)-etylowy i β- lub γ-(β'-hydroksyetoksy)-propylowy.

Określenie „niższy" dotyczy rodników alkilowych i alkoksyalkilowych o nie więcej niż 4 atomach węgla.

Jako wielopierścieniowy rodnik barwnikowy, oznaczony symbolem D, wymienia się układ wielopierścieniowy występujący normalnie w barwnikach tego typu, korzystnie o 3—8 pierścieniach skondensowanych, karbocyklicznych, korzystnie benzenowych lub karbocyklicznych i heterocyklicznych, ewentualnie z podstawnikami występującymi w barwnikach tego typu, wykluczając grupy sulfonowe, takimi jak atomy chloru lub bromu, niższe rodniki alkilowe, np. rodnik metylowy, niższe rodniki alkoksylowe, takie jak rodnik metoksylowy, grupy wodorotlenowe, aminowe, niższe grupy N-alkiloaminowe, np. grupa metyloaminowa lub etyloaminowa, grupy anilinowe ewentualnie podstawione, grupy acyloaminowe, np. pochodne niższych alifatycznych kwasów karboksylowych, takie jak grupa acetyloaminowa i propionyloaminowa lub grupy acyloaminowe pochodne arylowych jednopierścieniowych kwasów karboksylowych, np. grupa benzoiloaminowa. Korzystnie symbol D oznacza rodnik barwnikowy 1',9'-antrapirydonowy, 1',9'-antrapirymidynowy, izotiazolantronowy, pirazoloantronowy, 3',4'-ftaloiloakrydonowy, ftaloiloperynonowy, a zwłaszcza antrachinonowy.

Każda z grup -NCHO-X-COOR związana jest bezpośrednio z atomem węgla pierścienia benzenowego w wielopierścieniowym rodniku barwnikowym, przy czym pierścień benzenowy może być jednym ze skondensowanych pierścieni w rodniku barwnika kwasowego, albo może być bezpośrednio lub pośrednio związany ze skondensowanym układem pierścieniowym występującym w rodniku barwnikowym. Jeżeli pierścień benzenowy jest przyłączony do układu pierścieniowego skondensowanego, korzystne jest aby stanowił grupę anilinową związaną poprzez atom azotu z układem pierścieni skondensowanych.

Sposób według wynalazku dogodnie prowadzi się przez wprowadzenie jednego lub kilku z barwników do syntetycznych liniowych poliestrów w dowolny znany sposób stosowany do barwienia w masie tego rodzaju tworzyw. Na przykład barwnikami w postaci subtelnie rozdrobnionej powleka się wiórki poliestru przez wymieszanie w mieszarce bębnowej i powstałą zabarwioną mieszaninę stapia się, a następnie przędzie włókna lub formuje przedmioty stałe. Mieszanie w mieszarce bębnowej można prowadzić stosując barwnik w postaci zawiesiny w lotnej cieczy np. w wodzie lub alkoholu albo wprowadzając środek zwilżający do mieszaniny barwnika i polimeru w etapie mieszania w bębnie. Lotną ciecz korzystnie usuwa się przez odparowanie przed stopieniem mieszaniny.

Wynalazek obejmuje również swym zakresem sposób barwienia syntetycznych poliestrów liniowych przez zmieszanie wyżej określonego barwnika z monomerami lub prepolimerem poliestru, które następnie przeprowadza się w poliester. W sposobie tym mieszaninę monomerów takich jak kwas tereftalowy lub tereftalan dwumetylowy i glikol etylenowy miesza się z jednym lub kilkoma wymienionymi barwnikami i ogrzewa aż do całkowitej polimeryzacji. Z utworzonego w ten sposób zabarwionego polimeru formuje się ze stopu kształtowane wyroby lub przędzie włókna w znany sposób, lub powyższe składniki, ewentualnie bez dodatku barwnika, ogrzewa się razem do powstania polimeru o małym ciężarze cząsteczkowym, po czym dodaje barwnik i kontynuuje ogrzewanie aż do uzyskania pożądanego stopnia polimeryzacji.

Jako przykłady syntetycznych poliestrów liniowych, które można barwić sposobem według wynalazku wymienia się poliestry otrzymane w wyniku reakcji kwasu tereftalowego lub jego estrów z glikolami o wzorze $HO-(CH_2)_x-OH$, w którym X oznacza wartość liczbową 2—10, lub z 1,4-dwu-(hydroksymetylo)-cykloheksanem.

Określeniem „syntetyczne poliestry liniowe" objęte są także kopoliestry tych poliestrów, przy czym tego rodzaju kopoliestry otrzymuje się przez zastąpienie części kwasu tereftalowego innym kwasem dwukarboksylowym albo kwasem hydroksykarboksylowym, i/lub przez zastąpienie części glikolu innym glikolem.

Wybarwienia otrzymane sposobem według wynalazku wykazują dobrą trwałość na pranie, parowanie pod ciśnieniem, kwaśne barwienie wtórne, pot, tarcie po parowaniu, suchą obróbkę na gorąco np. w procesach układania fałd oraz odporność na działanie światła. Sposobem według wynalazku otrzymuje się wybarwienia o intensywnych odcieniach bez pogarszania właściwości syntetycznych poliestrów liniowych lub otrzymanych z nich włókien.

Barwniki stosowane w sposobie według wynalazku można otrzymać przez poddanie reakcji związku barwnikowego o wzorze $D-(NH_2)_n$ z nadmiarem bezwodnika bursztynowego, chlorku izoftaloilu lub chlorku tereftaloilu, a następnie poddanie reakcji powstałego związku o wzorze $D-(NHCO-X-COCl)_n$ ze związkiem o wzorze HOR, w których to wzorach D, X, R i n mają znaczenie podane poprzednio.

Przykład I. 1 część 1,5-dwu-(p-karboksybenzoiloamino)-antrachinonu w postaci proszku miesza się w mieszarce bębnowej z 100 częściami politereftalanu etylenowego w postaci wiórków, po

czym powstałą mieszaninę przędzie się ze stopu w znany sposób uzyskując przędzę o intensywnym złocistożółtym zabarwieniu i doskonałej trwałości.

Przykład II. 1 część 1,5-dwu-(p-karboksybenzoiloamino)-antrachinonu i 3 części β-etoksyetanolu miesza się w mieszarce bębnowej z 100

częściami politereftalanu etylenowego w postaci małych granulek aż do uzyskania jednolitej mieszaniny, a następnie suszy w temperaturze 120°C pod zmniejszonym ciśnieniem, po czym przędzie ze stopu otrzymując włókna o intensywnym złotożółtym odcieniu i doskonałej trwałości.

Tablica

Przykład	Barwnik	Odcień
III	1-(p-karboksybenzoiloamino)-antrachinon	żółty
IV	1,8-dwu-(m-karboksybenzoiloamino)-antrachinon	„
V	6-(p-karboksybenzoiloamino)-3',4'-ftaloiloakrydon	błękitny
VI	1-(p-karboksybenzoiloamino)-4-anilinoantrachinon	„
VII	1-(m-karboksybenzoiloamino)-4-anilinoantrachinon	„
VIII	1-(p-karboksybenzoiloamino)-4-(4',2',6'-trójmetyloanilino)-antrachinon	„
IX	1-(m-karboksybenzoiloamino)-5-amino-4,8-dwuhydroksyantrachinon	„
X	1-[p-(β-karboksypropionyloamino)- anilino]-4-hydroksyantrachinon	czerwonawo-błękitny
XI	1,5-dwu-[4'-(p-karboksybenzoiloamino)- anilino]-antrachinon	fioletowy
XII	ester dwu-(β-hydroksyetylowy) 1,5-dwu-(p-karboksybenzoiloamino)-antrachinonu	złocisto-żółty
XIII	ester dwu-(β-hydroksyetylowy) 1,5-dwu-(p-karboksybenzoiloamino)-antrachinonu	„
XIV	ester β, γ-dwuhydroksypropylowy 1-(p-karboksybenzoiloamino)-4-mezydynoantrachinonu	błękitny
XV	ester β-hydroksyetylowy 1-(p-karboksybenzoiloamino)-4-anilinoantrachinonu	„
XVI	ester β-(β'-hydroksyetoksy)-etylowy 1-(p-karboksybenzoiloamino)-antrachinonu	żółty
XVII	1-[4'(p-karboksybenzoiloamino-anilino]-4- hydroksyantrachinon	czerwonawo-błękitny

W przytoczonej tablicy podano dalsze przykłady sposobu według wynalazku, wykonane w sposób jak opisano w przykładach I i II z tą różnicą, że stosuje się barwniki wymienione w drugiej kolumnie tablicy. W kolumnie trzeciej podano odcienie zabarwienia otrzymanych włókien poliestrowych.

Przykład XVIII. 100 części tereftalanu metylu, 71 części glikolu etylenowego i 0,05 części octanu manganu miesza się 4 godziny w temperaturze 197°C, oddestylowując jednocześnie około 33 części metanolu, następnie do masy reakcyjnej dodaje się mieszaninę 0,04 części kwasu fosforawego, 0,05 części trójtlenku antymonu oraz 2 części 1,5-dwu-(p-karbometoksybenzoiloamino)-antrachinonu, uprzednio dokładnie rozdrobnioną i wymieszaną w młynie kulowym w ciągu 30 minut razem z 12 częściami glikolu etylenowego. Po wprowadzeniu mieszaniny obniża się ciśnienie do 0,3 mm Hg i w tych warunkach kontynuuje ogrzewanie w ciągu dalszych 6 godzin oddestylowując jednocześnie nadmiar glikolu etylenowego. Z produktu reakcji w postaci stopu przędzie się włókna w znany sposób, otrzymując przędzę zabarwioną na intensywny odcień złocistożółty, o doskonałej trwałości.

Barwniki stosowane w przykładach I—IX i XI otrzymuje się przez poddanie reakcji jako jednego ze składników, odpowiednio: 1,5-dwuaminoantrachinonu, 1-aminoantrachinonu, 1,8-dwuaminoantrachinonu, 6-amino-3',4'-ftaloiloakrydonu, 1-amino-4-anilinoantrachinonu, 1-amino-4-(2',4',6'-trójmetyloanilino)-antrachinonu, 1,5-dwuamino-4,8-dwuhydroksyantrachinonu lub 1,5-dwu-(p-aminoanilino)-antrachinonu z chlorkiem izoftaloilu lub chlorkiem tereftaloilu w obecności pirydyny, a następnie hydrolizę powstałego produktu reakcji w wodnym roztworze węglanu sodu.

Barwniki stosowane w przykładach XII—XIV otrzymuje się przez poddanie reakcji 1,5-dwuaminoantrachinonu z chlorkiem tereftaloilu w obecności pirydyny, a następnie działanie na otrzymany produkt reakcji, odpowiednio, β-etoksyetanolem, metanolem lub glicerolem.

Barwniki stosowane w przykładach X i XVII otrzymuje się przez poddanie reakcji 1-hydroksy-4-(p-aminoanilino)-antrachinonu z bezwodnikiem busztynowym w pirydynie w temperaturze 50°C, lub z chlorkiem tereftaloilu w obecności pirydyny. Barwnik stosowany w przykładzie XVI otrzymuje się przez poddanie reakcji 1-aminoantrachinonu z nadmiarem chlorku tereftaloilu a następnie działanie na otrzymany produkt reakcji β-(β'-hydroksyetoksy)-etanolem.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób barwienia w masie syntetycznych poliestrów liniowych, **znamienny tym, że jako** barwnik stosuje się jeden lub kilka barwników o ogólnym wzorze $D-(NHCO-X-COOR)_n$, w którym **D** oznacza wielopierścieniowy rodnik barwnikowy zawierający co najmniej 3 skondensowane pierścienie, wykluczając rodnik barwnikowy zawierający grupy sulfonowe, **X** oznacza rodnik etyleno-

wy, 1,3-fenylenowy lub 1,4-fenylenowy, **R** oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy, alkoksyalkilowy, hydroksyalkilowy, dwuhydroksyalkilowy lub hydroksyalkoksyalkilowy a **n** oznacza wartość liczbową 1 lub 2, przy czym jeżeli **n** oznacza **2** to każda grupa -NHCO-X-COOR jest związana z innym pierścieniem benzenowym rodnika barwnikowego oznaczonego symbolem **D.**

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym,** że stosuje się barwnik o wzorze D-(NHCO-X-

-COOR)$_n$, w którym **D** stanowi rodnik barwnikowy antrachinonowy a **X, R** i **n** mają znaczenie jak w zastrz. 1.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym,** że barwnik miesza się z poliestrem i powstałą mieszaninę stapia się i przędzie na włókna.

4. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym,** że barwnik miesza się z monomerami lub prepolimerem poliestru, które następnie przeprowadza się w poliester.

LZGraf. Zam. 1317. 30.IV.70. 250