

C08f 27/00



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 46959

64, 27/00

Kl. 39 ~~25/01~~

Kl. internat. C 08 f

Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Mediolan, Włochy

Sposób otrzymywania mieszanin polimerów o polepszonej zdolności barwienia się

Patent trwa od dnia 30 lipca 1960 r.

Pierwszeństwo: 3 sierpnia 1959 r. (Włochy)

Wynalazek dotyczy sposobu otrzymywania mieszanin polimerów, o polepszonej zdolności barwienia się, obejmujących polimer składający się z poli-alfa-olefiny i polimer otrzymany przez polimeryzację co najmniej jednego monomeru, posiadającego grupy polarne, zawierające co najmniej jeden atom azotu.

Wiadomo, że niektóre syntetyczne, liniowe, krystaliczne polimery o temperaturze topnienia 150°—300°C otrzymane z monomerów węglowodorowych mogą być stosowane do produkcji przędzy tekstylnej.

Wiele krystalicznych polimerów węglowodorów winylowych np. izotaktyczny polipropylen, które z uwagi na właściwości mechaniczne i lekkość są przedmiotem zainteresowania, posiadają tę wadę, że wskutek chemicznych właściwości węglowodanów parafinowych mają małą zdolność barwienia się.

Proponowano wiele sposobów polepszenia ich zdolności barwienia, przez dodawanie do poliolefin przed przedzeniem odpowiednich stałych substancji, rozpuszczalnych w stopionych poliolefinach. Dodawanie np. substancji zasadowych ułatwia barwienie barwnikami kwasowymi, a dodawanie kwaśnych substancji sprzyja barwieniu barwnikami zasadowymi.

Jednakże te procesy nie są zawsze zupełnie zadowalające, ponieważ część dodanych substancji, nie rozpuszcza się w poliolefinach i gdy te zestalają się i krystalizują, oddzielają się w niejednorodny sposób, zmniejszając wytrzymałość mechaniczną włókien. Ponadto substancje, które nie są rozpuszczalne w oziębionych, stałych poliolefinach wywołują tworzenie się fazy oddzielnej od fazy stanowiącej odporne mechanicznie włókno i wskutek tego można łatwo je usunąć w trakcie przemycania na mokro środkami

powierzchniowo-czynnymi lub podczas suchego oczyszczania rozpuszczalnikami organicznymi.

Proponowano również zwiększać zdolność barwienia włókna poliolefinowego przez szczepienie w łańcuchy poliolefin łańcuchów polimerów lub przez nadtlenkowanie włókna albo przez poddawanie włókna naświetlaniu o wysokiej energii, które wywołuje powstawanie wolnych rodników. Te procesy stosowane do przędzy już utworzonej mogą w znaczny sposób zmieniać właściwości powierzchniowe włókna i ułatwić jego barwienie. Jednakże, jeśli procesy te stosuje się do przędzy z polimerów wysokokrystalicznych, szczepienie wstępnie uformowanego włókna zachodzi zasadniczo na jego powierzchni i wskutek tego następne barwienie jest głównie ograniczone do powierzchni i nie może wnikać do wnętrza włókna.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że liniowe polimery o regularnej budowie, otrzymywane z monomerów posiadających grupy polarne mające co najmniej jeden atom azotu, mogą rozpuszczać się w stopionych poliolefinach np. w izotaktycznym polipropylenie tworząc mieszaniny polimerów o znacznie większej zdolności barwienia się od poli-alfa-olefin.

Otrzymane w ten sposób mieszaniny polimerów składają się z polimeru A będącego poli-alfa-olefiną i z co najmniej jednego liniowego, wysokocząsteczkowego polimeru B mającego budowę regularną, rozpuszczalnego w polimerze A w stanie stopionym i otrzymanego przez polimeryzację monomeru zawierającego co najmniej jeden atom azotu lub przez kopolimeryzację tego monomeru z innym monomerem.

Z mieszanin polimerów otrzymywanych sposobem według wynalazku można przez przedzenie, rozciąganie i jeśli to potrzebne odpuszczanie wytwarzać włókna zawierające dwa liniowe polimery, obydwa w stanie zorientowanym. Tak otrzymane włókna wykazują, co do właściwości absorbujących pośrednie właściwości między właściwościami dwóch czystych polimerów.

Do wytwarzania włókna tekstylnego sporządza się mieszaniny polimerów ze składnika A, zawierającego liniowy-alfa-olefinowy polimer, składający się co najmniej z przeważnej ilości izotaktycznych makrocząsteczek i ze składnika B zawierającego polimer posiadający dostateczną regularność struktury przestrzennej, ażeby być zdolnym do krystalizacji. Dokładniej mówiąc, składnik A może składać się z izotaktycznych polimerów lub polimerów składają-

cych się z przeważającej ilości izotaktycznych makrocząsteczek np. z propylenu, styrenu lub 4-metylopentenu — 1. Składnik B może składać się z polimerów posiadających izotaktyczną budowę monomerów, takich jak winylopirydyna np. 2-winylopirydyna, 4-winylopirydyna, 5-etylo-2-winylopirydyna.

Składnik B może być utworzony przez kopolimery, otrzymane z poprzednio cytowanych monomerów (a) i z monomerów różnego rodzaju (b) (takich jak styren, akrylonitryl, akrylany itd.).

Korzystnie jest aby te kopolimery były krystaliczne do pewnych granic: dlatego najkorzystniej jest, aby zawierały długi ciąg monometrycznych jednostek monomerów typu (a), które nadawałyby krystaliczność makrocząsteczkom.

Włókna tekstylne wykazujące bardzo dobre mechaniczne właściwości otrzymuje się stosując mieszaniny polimerów, w których składnik B składa się z izotaktycznych krystalicznych polimerów, posiadających temperaturę topnienia poliolefin użytych do wytwarzania włókien.

Zestalenie dwóch polimerów zachodzi w nieco różnych temperaturach, wskutek tego orientowanie przez rozciąganie zachodzi dla obu typów makrocząsteczek w tej samej temperaturze rozciągania. Tak otrzymane włókna zawierające obydwa rodzaje makrocząsteczek w stanie zorientowanym wykazują na ogół lepsze właściwości mechaniczne od włókien otrzymanych przez przedzenie krystalicznej i bezpostaciowej substancji. Tym nie mniej przędza uzyskuje w znacznej mierze pewne specyficzne właściwości od dodanych makrocząsteczek, nawet jeśli są one obecne tylko w stosunkowo małych ilościach. Ściślej mówiąc, włókna otrzymane przez wspólne przedzenie, posiadają właściwości absorbowania barwników, wykazywane przez polimer, pochodzący od monomerów zawierających grupy polarne.

Na ogół składnik B może składać się z wysokocząsteczkowych liniowych polimerów, o regularnej budowie przestrzennej, rozpuszczalnych w stopionym składniku A i zawierających co najmniej jeden atom azotu.

Ilość składnika B wynosi korzystnie 2—30% wagowych, najkorzystniej 2—10% wagowych.

Obserwowano, że makrocząsteczki składnika B obecne w mniejszej ilości stanowią większą przeszkodę w krystalizacji, lecz ten fakt nie stanowi niedogodności i nieraz może być korzystny, gdyż części bezpostaciowego polimeru są

łatwiejsze do barwienia się, a z drugiej zaś strony, bardzo ograniczona krystalizacja jest wystarczająca do zapewnienia dostatecznej odporności przeciwko rozpuszczalnikom i detergentom.

Najbardziej interesujące wyniki otrzymano przez wspólne wyprzedzenie izotaktycznego polipropylenu z krystalicznymi polimerami zawierającymi grupy zasadowe, takimi jak izotaktyczne poliwinylolipirydyny, otrzymanymi w znany sposób np. za pomocą katalizatorów, składających się ze związków organicznych metali z grupy I lub II, wodorków lub związków, w których jest obecne wiązanie między metalem i azotem, przy czym metale te pochodzą z grupy I, II lub III.

I tak np. stosowana izotaktyczna poli-2-winylopirydyna wykazuje temperaturę topnienia 170 — 210°C, zależnie od stopnia regularności jej makrocząsteczek, to znaczy temperaturę topnienia dostatecznie bliską temperatury topnienia izotaktycznego polipropylenu. Z mieszaniny tych dwóch stopionych polimerów przez przedzenie a następnie rozciąganie otrzymuje się włókna posiadające bardzo dobre mechaniczne właściwości i bardzo dobrą zdolność barwienia się barwnikami kwasowymi.

W związku z wysokim ciężarem cząsteczkowym poli-2-winylopirydyny, końcowa temperatura topnienia kryształów polipropylenu tworzącego włókno, pozostaje praktycznie niezmienną.

Podczas badania w mikroskopie polaryzacyjnym, mieszanin składających się z polipropylenu (temperatura topnienia 170°C) i poliwinylolipirydyny (temperatura topnienia 195 — 205°C), zawierających odpowiednio 10% i 25% tego ostatniego składnika, stwierdzono, że większość kuleczek (spherulites), prawdopodobnie tych, które składają się z polipropylenu znika w temperaturze około 170°C. Nie jest to obniżeniem temperatury topnienia polipropylenu, w przeciwieństwie do tego co zachodzi gdy zmiesza się polipropylen z bezpostaciowymi substancjami, ściślej z niskocząsteczkowymi substancjami.

Wysoka temperatura topnienia poliwinylolipirydyny i jej wysoki ciężar cząsteczkowy są przyczyną dlatego temperatura topnienia polipropylenu pozostaje praktycznie nie zmieniona.

Na ogół do sporządzania mieszanin polimerów dających włókna o dobrej zdolności barwienia się wystarczy dodatek poliwinylolipirydyny w ilości 2 — 25%, korzystnie 5%.

Podobne wyniki otrzymuje się z poli-4-winylopirydyną, która w porównaniu z poli-2-winylopirydyną, ma nieco wyższą temperaturę mięknięcia.

Mechaniczne właściwości włókien otrzymywanych z mieszanin poli-2- lub poli-4-winylopirydyny i polipropylenu zależą głównie od właściwości (ciężaru cząsteczkowego i krystaliczności) stosowanego polipropylenu. Np. w przypadku przedzenia polipropylenu zawierającego około 95% izotaktycznych makrocząsteczek nie dającego się ekstrahować wrzącym n-heptanem i mającego lepkość istotną 1 — 1,5, otrzymuje się włókna o wytrzymałości na zerwanie około 5 g/den i wydłużenie przy zerwaniu 20 — 25%.

Zauważono, że włókna otrzymane przez przedzenie i rozciąganie mieszanin polipropylenu z 10%-owym dodatkiem poli-2-winylopirydyny w tych samych warunkach stosowanych dla polipropylenu, wykazują niezmienną wytrzymałość na zerwanie i wydłużenie przy zerwaniu.

Inną ważną właściwością tych włókien, nawet po zabarwieniu, jest ich wysoka odporność wobec rozpuszczalników i na działanie detergentów. To zachowanie praktycznie odpowiada zachowaniu włókna polipropylenowego. Ten fakt różnicuje w sposób godny uwagi włókna z mieszanin polimerów otrzymywanych sposobem według wynalazku od włókien otrzymanych przez dodawanie do polimeru bezpostaciowych polimerów, takich jak np. bezpostaciowa poli-winylopirydyna otrzymana przez nie-stereospecyficzną polimeryzację.

Tak np. włókna otrzymywane z mieszanin zawierających izotaktyczny polipropylen i bezpostaciową poliwinylolipirydynę, przyjmują przy przedzeniu stopu niepożądane żółtawo-brunatne zabarwienie, podczas gdy włókna otrzymane z mieszanin zawierających izotaktyczny polipropylen i zdolną do krystalizacji poliwinylolipirydynę, zmieniają swego zabarwienia podczas przedzenia stopu.

Nawet obróbka włókna w wysokich temperaturach (około 125°C w powietrzu w ciągu około 30 minut) nie zmienia doskonałych właściwości włókna.

Dalszą korzyść stanowi odporność tych włókien na prasowanie żelazkiem, to stanowi odpowiednik właściwości włókien polipropylenowych, w przeciwieństwie do tego co zostało na ogół stwierdzone, gdy do polipropylenu w trakcie przedzenia dodaje się stapiające się nisko-

cząsteczkowe bezpostaciowe substancje organiczne. W tym przypadku istotnie zachodzi obniżenie temperatury topnienia włókna, dające w wyniku niższą odporność na temperatury wyższe od 100°C i znaczne osłabienie stałości wymiarowej włókna, nawet w temperaturze wrzenia wody.

Barwienie włókien zawierających poliwinylpirydynę korzystnie prowadzi się barwnikami kwasowymi.

Także korzystne jest dodawanie substancji działających spęczniająco na poliwinylpirydynę. W celu polepszenia odporności barwionego włókna wobec rozpuszczalników i przeciwdziałaniu detergentów, korzystne jest wstępne traktowanie rozciągniętego włókna wodnym roztworem związku epoksydowego, takiego jak eter etylenoglikolodwuglicydylowy.

Przykład I. 95 części wagowych polipropylenu o lepkości istotnej 1,1 w czterohydronaftalenie, w temperaturze 135°C i zawartości 93% izotaktycznych makrocząsteczek (nie ulegającego ekstrakcji wrzącym n-heptanem) dokładnie miesza się z 5 częściami wagowymi poli-2-winylopirydyny o budowie izotaktycznej, nierozpuszczalnej we wrzącym acetonie, krystalicznej w badaniu promieniami X, o lepkości istotnej równej 0,4 oznaczonej w dwumetyloformamidzie w temperaturze 30°C.

Tę mieszaninę tłoczy się przez dyszę przedziałniczą, zaopatrzoną w 4 otwory o średnicy 0,8 mm, pod ciśnieniem 10—15 kg/cm² w temperaturze 200°C. Otrzymuje się włókna o regularnym numerze i z dobrą szybkością przedzenia. Rozciąganie tych włókien prowadzi się regularnie i w sposób ciągły w temperaturze 130°C w powietrzu przy stosunku rozciągania 1:7,7. W ten sposób otrzymuje się włókna o mechanicznych właściwościach podobnych do właściwości włókien polipropylenowych otrzymywanych w tych samych warunkach. Dobre włókna otrzymywano także w tych samych warunkach z mieszanin polipropylenu i poli-2-winylopirydyny w stosunkach wagowych 90:10 i 85:15.

Właściwości włókna otrzymanego z mieszaniny zawierającej 10% poli-2-winylopirydyny do rozciąganiu, są następujące:

numer (miara długości w stosunku do wagi)	5 den
wytrzymałość na rozerwanie	4,8 g/den
wydłużenie przy zerwaniu	24%

Przykład II. 90 części wagowych polipropylenu o lepkości istotnej 1,4 w czterohydronaftalenie w temperaturze 135°C miesza się dokładnie z 10 częściami poli-4-winylopirydyny o budowie izotaktycznej. Mieszaninę tłoczy się przez jednonitkową dyszę przedziałniczą pod ciśnieniem 5—10 kg/cm² w temperaturze 240°C. Otrzymuje się nić o numerze 100 den. To włókno rozciąga się w temperaturze 130°C. Stosunek rozciągania wynosi 1:7,9. Właściwości otrzymanej nici są następujące:

numer	16,4 den
wytrzymałość na rozerwanie	4,98 g/den
wydłużenie przy zerwaniu	22%

Przykład III. Motek przędzy otrzymany jak w przykładzie I z mieszaniny składającej się z 10% wagowych poli-2-winylopirydyny traktowano wodnym roztworem barwnika, o następującym składzie: barwnik ACNA Novamina Red 2G (C.I.14690) stężenie 1 g/litr, kwas octowy stężenie 30 g/litr, środek powierzchniowo — czynny: Lissapol NX $[(R - C_6H_4O)_n - H]$, w którym R oznacza alkil/ stężenie około 0,1 g/litr.

Kąpiel utrzymywano w temperaturze 90—100°C, przy czym proces barwienia trwał około 1 godziny. Po tym traktowaniu motek przędzy ponownie przemyto wodą z mydłem. Otrzymano przędzę o intensywnym jednolitym zabarwieniu na czerwony kolor.

Próbkę zabarwionej przędzy traktowano tróchloroetylenem w temperaturze 70°C w ciągu 30 minut. Po tym traktowaniu nie stwierdzono różnicy w odcieniu zabarwienia przędzy.

Przykład IV. Prowadząc operacje barwienia w warunkach z przykładu III lecz z barwnikiem ACNA Novamina Yellow C2G (C.I. Acid Yellow 61) otrzymano włókno zabarwione intensywnie na złoto-żółty kolor.

Stosując barwnik ACNA Novamina Blue CB (C.I. Acid Blue 82) otrzymano włókno zabarwione na kolor granatowy.

Zabarwienie wszystkich wyżej wymienionych włókien było trwałe, po powtarzanym praniu wodą z mydłem nawet przy zastosowaniu tarcia.

Przykład V. Przędzę otrzymaną według przykładu II z dodatkiem 10% winylopirydyny poddawano barwieniu w następujących warunkach:

5% wagowych barwnika w stosunku do włókna, stosunek kąpeli: 1 g włókna na 50 g kąpeli barwiącej,

stężenie kwasu octowego w kąpeli: 5% wagowych,
stężenie barwnika w kąpeli: 1 g/litr.

Stosując barwnik ACNA Novamina Red (C.I. Acid Red 62) i Alizarine Blue BV (C.I. 63010) otrzymano włókna intensywnie zabarwione na kolor fioletowo-czerwony i niebieski po barwieniu w ciągu 90 minut w temperaturze 90 — 100°C.

Jeżeli stosuje się mniejsze stężenie kwasu octowego w kąpeli, włókno barwi się mniej intensywnie.

Przykład VI. Przędzę otrzymaną jak w przykładzie I zawierającą 15% poli-2-winylopirydyny barwiono w warunkach podobnych do opisanych w przykładzie III, stosując barwnik ACNA Solid milling Red (C.I. Acid Red 99). Otrzymano włókno zabarwione na intensywny czerwony kolor.

Przykład VII. Mieszaninę do przędzenia wytwarza się z 900 g poli-2-winylopirydyny (otrzymanej przez polimeryzację 2-winylopirydyny za pomocą katalizatorów stereospecyficznych typu Grignard'a) i 9100 g polipropylenu, o lepkości istotnej 1,37, zawartości popiołu 0,24% i pozostałości po ekstrakcji heptanem 96,3%.

Mieszaninę granuluje się w temperaturze 200—210°C i przędzie z niej w następujących warunkach:

typ dyszy przędzalniczej	60/08 × 16 mm
temperatura śruby	230°C
temperatura głowicy	220°C
temperatura dyszy	220°C
maksymalne ciśnienie	50 kg/cm ²
szybkość nawijania	250 m/minutę.

Otrzymaną przędzę rozciąga się w parze, przy stosunku rozciągania 1 : 5, po czym kędzierzawi się i tnie. Ciętą przędzę zanurza się we wrzącym 10%-owym wodnym roztworze etylenoglikolodwuglicydyloeteru na przeciąg 10 minut i suszy. Na epoksydowanym ciętym włóknie otrzymuje się zabarwienie bardzo intensywne, o dobrej trwałości np. za pomocą następujących barwni-

ków: błękit alizarynowy SE, czerń kwasowa JVS, zieleń alizarynowa G i czerwień B do barwienia wełny.

Przykład VIII. Przędzę wytworzoną według poprzedniego przykładu podczas opuszczania dyszy zwilża się 10%-owym roztworem eteru etylenoglikolodwuglicydyloowego.

Następnie rozciąga się ją w parze w temperaturze 130°C przy stosunku rozciągania 1 : 5, kędzierzawi i kraje.

Stosując do barwienia przędzy barwniki wymienione w poprzednim przykładzie otrzymuje się wybarwienie o dobrej intensywności i trwałości.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania mieszanin polimerów o polepszonej zdolności barwienia się, znamienny tym, że miesza się dokładnie liniowy polimer alfa — olefiny, w temperaturze wyższej od temperatury jego topnienia z izotaktyczną poliwinylpirydyną lub kopolimerem poliwinylpirydyny, przy czym wspomniany drugi składnik jest rozpuszczalny w pierwszym składniku w stanie rozpuszczonym.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako polimer olefinowy stosuje się izotaktyczny polipropylen, polistyren lub poli-4-metylopenten-1.
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się poliwinylpirydynę otrzymaną przez polimeryzację 2-winylopirydyny, 4-winylopirydyny lub 5-etylo-2-winylopirydyny.
4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tym, że drugi składnik stosuje się w ilości 2 — 30%, najkorzystniej w ilości 2 — 10% wagowych.

Montecatini Societa Generale per
l'Industria Mineraria e Chimica

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy