



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 03.01.78 (P. 203807)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 08.10.79

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1982

Int. Cl.² D01F 6/60
C08G 69/02

CZYTELNIA

Biuro Patentowe
ul. ... 100-000 Warszawa

Twórcy wynalazku: Alicja Michalak, Bronisław Fryc, Zbigniew Jerzy
Płonka, Jan Tomczyk, Irena Kulesza

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

Sposób modyfikowania włókien polikaproamidowych w masie przędnej

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób modyfikowania syntetycznych włókien i/lub wielowłókiennych przędz polikaproamidowych, zwłaszcza w celu podwyższenia ich powinowactwa do rozpuszczalnych w wodzie syntetycznych barwników zasadowych — kationowych i całkowitego zredukowania powinowactwa do barwników kwasowych.

Wiadomo, że syntetyczne włókna poliamidowe, charakteryzujące się silnie podwyższonym powinowactwem do organicznych barwników zasadowych i całkowicie zredukowanym powinowactwem do barwników kwasowych, uzyskuje się z wielko-cząstkowego poli-ε-kaproamidu zmodyfikowanego chemicznie, który zawiera określoną ilość podstawników kwasowych, zwłaszcza w postaci grup sulfonianowych —SO₃H i/lub karboksylowych —COOH, kosztem jednoczesnego maksymalnego ograniczenia ilości grup końcowych aminowych o charakterze zasadowym.

Dotychczasowe sposoby wytwarzania włókno-twórczego poli-ε-kaproamidu, zawierającego grupy sulfonianowe, polegały między innymi na selektywnym blokowaniu aminowych grup końcowych tego polimeru i były w technice realizowane przez dodawanie wielofunkcyjnych monomerycznych modyfikatorów, zawierających grupy —SO₃H(Me) w cząsteczce, do mieszanki polimeryzacyjnej składającej się z ε-kaprolaktamu, wody, regulatora

2

lepkości polimeru i środka matującego — dwutlenku tytanu, z następnym zapolimeryzowaniem uzyskanego układu reakcyjnego w temperaturze 265—275°C.

5 Uzyskiwany surowy poliamid zmodyfikowany poddawano dalej ekstrahowaniu gorącą wodą, suszeniu próżniowemu, stapianiu w atmosferze azotu w temperaturze 270—300°C w głowicy przędzarki, po czym formowano ze stopu włókna zmodyfikowane. W tym celu, jako modyfikatory poli-ε-kaproamidu, zaproponowane zostały małowaz-
10 steczkowe substancje aromatyczne i/lub heterocykliczne, w których grupy sulfonianowe zlokalizowane są bezpośrednio na pierścieniu i/lub za pośrednictwem innych podstawników. I tak, w opisach patentowych W. Brytanii nr nr 901 939, 1 161 411, 1 205 578, St. Zjedn. Am. nr 3 389 549 i Japonii nr 28 729/70 i 48 — 10 639/73 zalecane są
15 benzeno-mono- i/lub dwusulfoniany oraz dwufenylo-mono- i/lub dwusulfoniany, zawierające dodatkowe grupy karboksylowe, ewentualnie zestryfikowane, stosowane zazwyczaj w postaci soli z metalem alkalicznym i/lub amonem. Natomiast
20 w opisach patentowych Japonii nr 22 648/72, 22 649/72 i RFN nr 2 038 252 preferowane są naftalenodwusulfoniany, kwasy mono- i/lub dwu-hydroksy-benzeno-polisulfonowe, jak kwas 1,2-dwuhydroksy-benzeno-3,5-dwusulfonowy, oraz
25 kwasy hydroksy-naftaleno-polisulfonowe, zwięsz-

cza kwas 1,8-dwuhydroksy-naftaleno-3,6-dwusulfonowy.

Według opisów patentowych Japonii nr nr 27 075/71; 27 538/71 i 48—29 491/73 korzystnymi modyfikatorami poliamidów są także pochodne 1,3,5-triazyny zawierające co najmniej jeden rodnik p-sulfo-amino-arylowy, jak na przykład 2,4-dwufenoksy-6-/p-sulfo-fenilo-amino/-1,3,5-triazyna. Znany jest także sposób modyfikowania polegający na wprowadzeniu do kaprolaktamowej mieszanki polimeryzacyjnej modyfikatorów wielkocząsteczkowych, stanowiących różnorodne polimery karbołańcuchowe i/lub heterolańcuchowe zawierające podstawniki $-\text{SO}_3\text{H}(\text{Me})$, zazwyczaj podstawione metalem. I tak, według opisu patentowego W. Brytanii nr 1 223 839 zalecane są w tym celu pochodne polisulfonowe polimerów i kopolimerów winylowych, zwłaszcza poli/sulfoniam styrenu/ i/lub sulfonowany kopolimer na podstawie 80% mol styrenu i 20% mol metakrylanu metylowego; według opisu patentowego RFN nr 2 034 474 polisulfono-imidy aromatyczne, zwłaszcza poli/m-fenylene-dwusulfono-imid/, według opisu patentowego Japonii nr 38 353/71 sulfonowane poli-/etery alkiolenowe/ zwłaszcza sulfonowany glikol nonylo-fenoksy-polietylenowy o stopniu polimeryzacji 30.

Wyszczególnione modyfikatory korzystnie stosuje się w formie soli z metalami alkalicznymi i/lub z amonem. Dodawanie wyżej wyszczególnionych modyfikatorów małowielkocząsteczkowych do kaprolaktamowej mieszanki polimeryzacyjnej aczkolwiek technicznie jest proste, to w praktyce technologicznej bardzo jest ograniczone tym, że substancje zawierające podstawniki $-\text{SO}_3\text{H}(\text{Me})$ w silnym stopniu zakwaszają środowisko reakcyjne ϵ -kaprolaktamu, obniżając jego pH do zakresu 2—3. W tych warunkach następuje zjawisko gwałtownego aglomerowania się i sedimentowania zawiesiny środka matującego — dwutlenku tytanu, zwłaszcza podczas wstępnego stadium polimeryzacji ϵ -kaprolaktamu.

Skutkiem powyższego, tak uzyskany zmodyfikowany poli- ϵ -kaproamid zawiera zwiększone ilości zgrubień tytanowych, jest trudno przedliwy a przede wszystkim podczas operacji rozciągania wykazują niedopuszczalne ilości zrywów włókienek elementarnych, co w poważnym stopniu pogarsza ich jakość użytkową i ogranicza produkcję matowanych włókien zmodyfikowanych. Poza tym, wyszczególnione modyfikatory wywierają niekorzystny, niekontrolowany wpływ na kinetykę procesu hydrolitycznej polimeryzacji ϵ -kaprolaktamu, co utrudnia uzyskanie włóknotwórczego poliamidu o założonym ciężarze cząsteczkowym.

Z kolei wprowadzanie do mieszanki kaprolaktamowej modyfikatorów wielkocząsteczkowych nastręcza kłopoty ze względu na trudną ich rozpuszczalność w środowisku reakcji i niezadawalającą współmieszalność z utworzonym poliamidem; skutkiem tego tworzą one oddzielne fazy i są potencjalnym źródłem zgrubień polimerowych, utrudniając proces rozciągania przędz surowych i zwiększając ilość braków produkcji.

Powyższych trudności usiłowano uniknąć poddając procesom modyfikowania uprzednio wytworzony normalny-standardowy włóknotwórczy poli- ϵ -kaproamid, przy zastosowaniu wielkocząsteczkowych termoplastycznych kopolimerów, jako modyfikatorów współmieszalnych z poliamidem w stanie stopionym.

Zgodnie z opisem patentowym RFN nr 2 308 266 i polskim opisem patentowym nr 102 325 włóknotwórczy polikaproamid, zawierający grupy $-\text{SO}_3\text{X}$, uzyskuje się dwuetapowo. W etapie pierwszym, wytwarza się tzw. półprodukt poliamidowy, to jest kopoliamid zawierający 10—50% molowych ogniw $-(\text{OC})_2-\text{C}_6\text{H}_3-\text{SO}_3\text{X}$, gdzie $\text{X}=\text{H}$, Li , Na , K , NH_4 , przez kopolimeryzację ϵ -kaprolaktamu z dodatkami 1 mola soli sodowych kwasów 2-sulfo-tereftalowego i/lub 5-sulfoizoftalowego i 1—9 moli kwasu tereftalowego i/lub izoftalowego oraz 2—10 moli sześciometylenodwuaminy i/lub innej dwuaminy o 2—10 atomach węgla, przy czym uzyskany półprodukt zawiera 20—100 gramorównoważników grup $-\text{SO}_3\text{X}$ i 35—85 gramorównoważników grup $-\text{NH}_2$ na 10^6 gramów całego kopoliamidu.

W etapie drugim, stop półproduktu miesza się ze stopionym standardowym polikaproamidem w takim stosunku ilościowym, aby uzyskać włóknotwórczy polikaproamid zmodyfikowany, zawierający 20—100 gramorównoważników grup $-\text{SO}_3\text{X}$ i 35—80 gramorównoważników grup $-\text{NH}_2$, z którego już bezpośrednio przedzie się włókna zmodyfikowane.

Na podobnej zasadzie, według opisu patentowego Japonii nr 35 540/72, półprodukt poli-/amidowo-sulfonoamidowy/ uzyskuje się poddając reakcji sól sodową 5-sulfo-izoftalanu dwumetylowego z sześciometylenodwuamią i z chlorem m-benzenodwusulfonylu, który zmieszany ze standardowym polikaproamidem w stopie, daje poliamid włóknotwórczy zawierający wolne grupy $-\text{SO}_3\text{H}$.

Według opisu patentowego W. Brytanii nr 1 258 756 poliamid zawierający grupy sulfoniano-we uzyskuje się w ten sposób, że granulaty normalnego poli- ϵ -kaproamidu miesza się z 40—60% wag. granulatu kopoliamidu, wytworzonego przez kopolimeryzację ϵ -kaprolaktamu, kwasu 5-sulfoizoftalowego i sześciometylenodwuaminy i zawierającego 60—375 milirównoważników/gram grup $-\text{SO}_3\text{H}$, po czym uzyskaną mieszaninę granulatów przetapia się, a uzyskany stop formuje się w postaci włókna.

W opisie patentowym Japonii nr 42 732/72 do modyfikowania polikaproamidu zalecane są poliestry, otrzymywane przez kopolikondensację soli sodowej kwasu 5-sulfo-izoftalowego z aromatycznymi bisfenolami i/lub alifatycznymi glikolami, zwłaszcza kopoliester na podstawie kwasu 5-sulfoizoftalowego, glikolu etylenowego i 2,2-bis-/β-hydroksy-etoksy-fenilo/-propanu którego stop miesza się ze stopem poliamidu normalnego bezpośrednio przed uformowaniem włókna. Ta grupa metod modyfikacji jest o tyle kłopotliwa, że wymaga stosowania, wieloskładnikowych modyfikatorów, wytwarzanych przy zastosowaniu skompliko-

wanej aparatury specjalistycznej, złożonych fizyko-chemicznych procesów syntezy oraz trudnodostępnych surowców chemicznych a także instalowania złożonych zestawów aparaturowych, przeznaczonych do topienia, odmierzenia ciągłego i dozowania stopu modyfikatorów do stopu normalnego poliamidu w cylindrze przędzarki ekstruderowej, co w poważnym stopniu podwyższa cenę produkcji poliamidowych włókien zmodyfikowanych.

Celem niniejszego wynalazku jest opracowanie nowego sposobu modyfikowania włókien i/lub wielowłókiennych przędz syntetycznych polikaproamidowych, dla nadania wspomnianym kształtowanym wyrobom cechy zwiększonej zdolności pobierania z roztworów, rozpuszczalnych w wodzie barwników kationowych-zasadowych, przy równocześnie silnie obniżonym lub całkowicie zredukowanym powinowactwie do barwników kwasowych. Cel ten osiągnięto przez wyprzedzenie włókien i/lub przędz poliamidowych z tworzywa poliestrowego charakteryzującego się podwyższoną zawartością grup końcowych kwasowych, uzyskanego przez zmodyfikowanie normalnego włóknotwórczego poli-ε-kaproamidu na zasadzie chemisorpcji z roztworów wodnych substancji zawierających grupy sulfonianowe i karboksylowe.

Stwierdzono, że zdemonomeryzowany granulát włóknotwórczego polikaproamidu zawierającego nie mniej niż 40—60 gramorównoważników wolnych grup karboksylowych i nie więcej niż 20—30 gramorównoważników wolnych grup aminowych na 10⁶ gramów całego poliamidu, jest poprzez aminowe grupy reaktywne z grupami kwasowymi wybranych substancji chemicznych, zwłaszcza zawierających w pierścieniu aromatycznym jednocześnie co najmniej grupę karboksylową i co najmniej sulfonianową, ewentualnie w formie soli z metalem alkalicznym.

Sposób według wynalazku polega na tym, że granulát włóknotwórczego poli-ε-kaproamidu, zawierający 40—60 gramorównoważników wolnych grup karboksylowych i nie więcej niż 20—30 gramorównoważników wolnych grup aminowych na 10⁶ gramów całego poliamidu, poddaje się reakcji z wodnymi roztworami kwasów 5-sulfoizoftalowego lub 2-sulfotereftalowego, stosowanych zwłaszcza w formie soli z sodem, potasem i/lub wapniem, prowadząc reakcję w temperaturze 90—100°C, po czym zmodyfikowany granulát poddaje się procesowi suszenia do zawartości wilgoci poniżej 0,09% wagowo.

Uzyskany granulát zmodyfikowanego poli-ε-kaproamidu, zawierający 100—110 gramorównoważników sumy wolnych grup końcowych karboksylowych i sulfonianowych i nie więcej jak 10 gramorównoważników wolnych grup aminowych na 10⁶ gramów całego poliamidu, stapia się następnie w głowicy przędzarki rusztowej lub w cylindrze przędzarki ekstruderowej, w temperaturze 270—290°C, po czym z uzyskanego stopu formuje się surowe przędze jedno i wielowłókiennkowe zmodyfikowane, rozciąga się je na zimno i/lub na gorąco do wielokrotności rozciągu 300—

—500% i poddaje się je dalszej obróbce włókienniczej znanymi sposobami.

W sposobie według wynalazku jako włóknotwórczy materiał wyjściowy, stosuje się poli-ε-kaproamid, zawierający 0,7—1,5% wagowo związków małowartościowych, 0,02—0,5% wagowo dwutlenku tytanowego i wykazujący lepkość względną w zakresie 2,60—3,20 oznaczoną w viskozymetrze Ubbelohde'a w temperaturze 25°C w roztworze 96% H₂SO₄ o stężeniu 1 g w 100 ml H₂SO₄, przy czym najkorzystniejsze wyniki modyfikowania włókien polikaproamidowych osiąga się stosując polikaproamidowy granulát w stanie spieczonym, to jest bezpośrednio po zakończeniu stadium usuwania związków niskocząsteczkowych, metodą ekstrahowania go gorącą wodą. Reakcję pomiędzy granulatem polimerowym a wodnymi roztworami wyżej wyszczególnionych substancji modyfikujących można prowadzić w szerokim zakresie parametrów procesu.

Najkorzystniejsze jednak wyniki uzyskuje się poddając granulát polikaproamidu reakcji z wodnymi 0,5—3,0% wagowo roztworami soli sodowych lub potasowych i/lub wapniowych kwasów 5-sulfoizoftalowego, lub 2-sulfotereftalowego, korzystnie w temperaturze 95°C w czasie od 1 do 5 godzin, przy zachowaniu stosunku modyfikującego roztworu do granulatu poliamidowego jak 1 do 1—1,5 wagowo.

W trakcie reagowania układu, granulát może pozostawać w ruchu pod wpływem mieszania układu, jednak najkorzystniejsze warunki reakcji osiąga się stosując wymuszoną cyrkulację roztworu przez nieruchome złożo granulatu.

Po zakończeniu reakcji, roztwór poreakcyjny oddziela się od granulatu zmodyfikowanego polikaproamidu, na przykład przez odsączenie, a zmodyfikowany granulát poddaje się procesowi ciągłego i/lub okresowego odwadniania, w suszarkach próżniowych i/lub w suszarkach pneumatycznych w strumieniu odtlenionego azotu, do uzyskania zawartości wilgoci w granulacie w zakresie 0,025—0,09% wagowo, zależnie od potrzeb technologicznych.

Uzyskany w powyższy sposób zmodyfikowany poli-ε-kaproamid charakteryzuje się minimalną zawartością grup końcowych aminowych i maksymalną zawartością grup końcowych kwasowych, to jest na 10⁶ gramów całego poliamidu zawiera nie więcej niż 10, korzystnie 5—8 gramorównoważników grup aminowych i 90, korzystnie 100—110 gramorównoważników sumy grup karboksylowych i sulfonowych, przy niezmiennych w stosunku do poliamidu normalnego-niemodyfikowanego właściwościach przędnych i reologicznych w stanie stopionym.

W kolejnym stadium sposobu, powyższy granulát zmodyfikowanego polikaproamidu stapia się w temperaturze 260—290°C w przystosowanych do tego celu urządzeniach a następnie formuje się stop do postaci włókna i/lub przędzy wielowłókiennkowej, wytłaczając go przez otwory dyszy przędzącej i w sposób okresowy ewentualnie ciągle rozciąga się uprzedzone włókna, w

- zawartość sumy grup kwasowych — (COOH) +
+ (SO₃H): $107,9 \times 10^{-6}$ val/g
- wskaźnik lepkości stopowej — 2,46

Przykład III. 1000 kg granulatu poli-ε-kaproamidu zmodyfikowanego solą potasową kwasu 2-sulfotereftalowego według metodyki opisanej w przykładzie I i o powyższej charakterystyce jakościowej, stapiano w atmosferze odtlenionego azotu w cylindrze przemysłowej przedzarki ekstruderowej, w zakresie temperatur 270—275°C, po czym uzyskany stop poliamidowy ukształtowano do postaci włókna, wytłaczając go przez filierę 17 otworową.

Uzyskaną przędzę poliamidową surową (niezorientowaną), o grubości 2392—2488 mg/100 m klimatyzowano w czasie 24 godzin w temperaturze 24°C i wilgotności względnej 47%, poczym poddano rozciąganiu przy współczynniku rozciągnięcia 1:3—1:4 i szybkości rozciągania 712 m/min.

Uzyskano zmodyfikowaną przędzę polikaproamidową rozciągniętą w asortymencie 78/17 dtex o następujących właściwościach fizykochemicznych:

- grubość dtex — 77—79
- wytrzymałość na zerwanie 10^{-2} N/tex — 40,5
- wydłużenie przy zerwaniu % — 30—38
- zawartość grup końcowych aminowych val/g — $6,7 \times 10^{-6}$
- zawartość sumy grup końcowych sulfonowych i karboksylowych val/g — 110×10^{-6}

Odcinki przędzy zmodyfikowanej o długości 100 mb, w postaci luźnych motków, poddano oddzielnie procesowi barwienia kąpielowego w wodnych 0,5% roztworach barwników kwasowych typu Lissamine i zasadowych typu Synacril produkcji firmy ICI, prowadząc barwienie w temperaturze 95—100°C w ciągu 45 minut przy stosunku kąpieli do włókna jak 1 do 5 wagowo. Po zakończeniu barwienia, przędzę oddzielono od roztworów farbiarskich, przepłukano 1000 ml wody destylowanej i wysuszono.

Stwierdzono, że próbki poliamidowej przędzy zmodyfikowanej nie ulegają zabarwieniu żadnym spośród badanych barwników kwasowych typu Lissamine, natomiast ulegają bardzo głębokiemu

zabarwieniu wszystkimi badanymi barwnikami zasadowymi typu Synacril. W analogicznych warunkach barwienia, próbki przędzy polikaproamidowej, uzyskanej z polikaproamidu normalnego niezmodyfikowanego, ulegają umiarkowanemu zabarwieniu zarówno barwnikami typu Lissamine jak i Synacril.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób modyfikowania włókien i/lub przędzy polikaproamidowych w masie przędnej na drodze uprzedniego selektywnego zablokowania wolnych grup końcowych aminowych poli-ε-kaproamidu za pomocą substancji organicznych, zawierających w pierścieniu aromatycznym jednocześnie grupy karboksylowe i sulfonianowe, ewentualnie podstawiane metalem alkalicznym i/lub ziem alkalicznych, z następczym przedzeniem włókien ze zmodyfikowanego poliamidu metodą z termostopu, **znamienny tym**, że granulaty wielocząsteczkowego, włóknotwórczego poli-ε-kaproamidu zawierający 40—60 gramorównoważników wolnych grup końcowych karboksylowych i nie więcej jak 20—30 gramorównoważników wolnych grup końcowych aminowych na 10⁶ gramów całego poliamidu, poddaje się reakcji z wodnym 0,5—3% wagowo roztworem soli sodowej lub potasowej ewentualnie wapniowej kwasu 5-sulfoizoftalowego, i/lub kwasu 2-sulfotereftalowego, w temperaturze 90—100°C, korzystnie w temperaturze 95°C, w czasie 5 godzin, przy zachowaniu stosunku roztworu do granulatu jak 1 do 1—1,5 wagowo, i następnie roztwór poreakcyjny oddziela się od granulatu zmodyfikowanego poli-ε-kaproamidu, a zmodyfikowany poli-ε-kaproamid poddaje się odwodnieniu do zakresu poniżej 0,09% wagowo wilgoci.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się wymuszoną cyrkulację roztworu wodnego soli kwasów 5-sulfoizoftalowego, lub 2-sulfotereftalowego przez nieruchome złożo granulatu poli-ε-kaproamidu.