



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

Zgłoszono: 24.04.72 (P. 154944)

Pierwszeństwo: 21.02.72 Kanada

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.73

Opis patentowy opublikowano: 20.08.1979



Int. Cl.<sup>2</sup> C08G 69/48  
D01F 6/60

Twórca wynalazku \_\_\_\_\_

Uprawniony z patentu: Dow Badische Canada Limited, Ottawa-Carlton  
(Kanada)

## Sposób wytwarzania poliamidu włóknotwórczego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania poliamidu włóknotwórczego o polepszonym powinowactwie do barwników zasadowych i zmniejszonym powinowactwie do barwników kwasowych, w którym niektóre powtarzające się okresowo człony łańcucha są sulfonowymi pochodnymi benzenu i dzięki czemu można go mieszać z normalnymi poliamidami.

Dotychczas znane były różne metody wytwarzania polimerów zawierających segmenty sulfonowanego benzenu, o zwiększonej podatności na barwniki zasadowe.

Z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 039 990 znane jest otrzymywanie pewnych kopolimerów na drodze reakcji poliamidu będącego mieszaniną związku zdolnego do polikondensacji stanowiącego kwas monoaminomonokarboksylowy lub dwuzasadowego kwasu karboksylowego i dwuaminy z poliamidem wchodzącym w skład mieszaniny zawierającej aromatyczny dwukarboksylowy kwas sulfonowy i dwuaminę. Przykładem takich sulfonowych związków aromatycznych są sulfoniany sodowe kwasu benzenodwukarboksylowego. Takie kopolimery mają zwiększone powinowactwo do barwników zasadowych. Zgodnie z cytowanym opisem patentowym, w celu osiągnięcia pożądaných podatności na barwienie, istotne było opracowanie sposobu wytwarzania nowego kopolimeru. W oparciu jednak o cytowany patent nie była możliwa taka modyfikacja normalnego polia-

2

midu, która pozwoliłaby polepszyć jego własności w zakresie barwienia zasadowego.

W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 184 436 opisano wytwarzanie włókna poliamidowego zawierającego w łańcuchu polimeru niektóre powtarzające się człony będące sulfonianami pewnych kwasów benzenodwukarboksylowych. W opisie tym podobnie jak w poprzednio cytowanym podano, że polepszenie własności na barwienie można otrzymać jedynie przez wytworzenie zmodyfikowanego poliamidu. Nie ujawniono jednak, że normalny poliamid można zmodyfikować i zmienić przez to jego postać na barwienie przez zmieszanie i stopienie utworzonego poliamidu.

W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 389 549 opisano liniowe polikarbonamidy zawierające jako podstawową część łańcucha polimeru dwufunkcyjną jednostkę aromatycznego sulfonianu wystarczającą do uzyskania 60—80 równoważników sulfonianowych na 10<sup>6</sup> gramów polimeru i 10—30 równoważników aminowych na 10<sup>6</sup> gramów polimeru przy czym polikarbonamid ma ciężar cząsteczkowy między 13 000 a 23 000. Przykładem dwufunkcyjnej jednostki aromatycznego sulfonianu jest kwas 5-sulfoizoftalowy i jego sól z metalem alkalicznym.

Niniejsze zgłoszenie obejmuje wytwarzanie niewłóknotwórczego pośredniego poliamidu o ciężarze cząsteczkowym poniżej 10 000 zawierającego 10—

50% molowych dwufunkcyjnych jednostek aromatycznego sulfonianu stanowiącego kwas 5-sulfoizoftalowy lub jego sól z metalem alkalicznym jako istotną część łańcucha polimeru i zmieszanie tak otrzymanego produktu pośredniego z normalnym włóknotwórczym polikaprolaktanem lub innym poliamidem w ilości wystarczającej do uzyskania włóknotwórczej mieszaniny posiadającej 20—100 równoważników sulfonianowych na 10<sup>6</sup> gram polimeru i 35—80 równoważników aminowych na 10<sup>6</sup> gram polimeru.

Stwierdzono, że nowy poliamid włóknotwórczy zawierający poliamid posiadający od 10 do 50% molowych, licząc wszystkie powtarzające się segmenty poliamidu, powtarzających się okresowo jednostek o budowie przedstawionej na rysunku, na którym X oznacza atom Li, Na, K lub NH<sub>4</sub> i w którym grupy -CO- nie są w stosunku do siebie w pozycjach orto, zmieszany z normalnym poliamidem włóknotwórczym, w ilości wystarczającej do tego, aby otrzymać poliamid do wytwarzania włókna posiadający od 20 do 100 gramorównoważników sulfonianowych na 10<sup>6</sup> gramów całego poliamidu posiada polepszone powinowactwo do barwników kwasowych.

Zgodnie ze sposobem według wynalazku poliamid zawierający 10—50% molowych powtarzających się jednostek o budowie przedstawionej na rysunku, nazywany w opisie półproduktem poliamidowym, otrzymuje się przez polikondensację w stopie związku (A) stanowiącego sulfonian sodowy kwasu 3,5-benzenodwukarboksylowego ze związkiem (B) stanowiącym kwas izoftalowy lub tereftalowy albo ich pochodne tworzące poliamidy, w ilości od 1,0 do 9,0 moli na mol związku (A) ze związkiem (C) stanowiącym dwuaminę o 2—10 atomach węgla taką jak sześciometylenodwuamina, w ilości równej równoważnikowi molowemu związku (A) plus związek (B).

Alternatywnie półprodukt poliamidowy wytwarza się przez polikondensację w stopie związku (A) stanowiącego sulfonian sodowy kwasu 3,5-benzenodwukarboksylowego ze związkiem (B) stanowiącym kwas izoftalowy lub tereftalowy albo ich pochodnymi dającymi poliamidy i ze związkiem (C) stanowiącym kwas monoaminomonokarboksylowy, alifatyczny kwas dwukarboksylowy o 2—10 atomach węgla lub jego pochodną, dającą poliamidy, przy czym ilość związku (B) plus (C) wynosi od 1,0 do 9,0 moli na mol związku (A), w tym przynajmniej 0,25 moli związku (B) i dwuaminę (D) o 2—12 atomach węgla, taką jak sześciometylenodwuamina w ilości równoważnej molowo związkowi (A) plus związek (B) i plus związek (C), gdy (C) jest alifatycznym kwasem dwukarboksylowym lub jego pochodną dającą poliamid.

Mieszanie prowadzi się w standardowym handlowym mikserze takim, jak Banbury i stopioną mieszaninę wytłacza potem w formę włókien albo półprodukt poliamidowy i normalny poliamid miesza się w samej wytłaczarce przez wstrzykiwanie stopionego półproduktu do wnętrza wytłaczarki w miejscu, w którym stopiony normalny poliamid jest wyciskany przez ślimak. Przez wstrzykiwanie półproduktu przed wytłaczarką, półprodukt i nor-

malny poliamid są całkowicie zmieszane już przed punktem wytłaczania.

Pod pojęciem „normalny poliamid” rozumie się niezmodyfikowany poliamid dobrze znany jako np. nylon 6 (poliepsilon kaprolaktam) lub nylon 6/6 (poliamid sześciometylenodwuaminy i kwasu adypinowego).

Niżej podane przykłady ilustrują sposób według wynalazku.

Przykład I. 226 g epsilon kaprolaktamu i 116 g sześciometylenodwuaminy topiono w obecności 25 g wody przez 2 godziny w reaktorze szklanym zaopatrzonym w mieszadło, chłodnicę zwrotną i doprowadzonego do gazu czyszczącego jakim jest w tym wypadku azot. Do reaktora wprowadzono następnie 268 g sulfonianu sodowego kwasu 3,5-benzenodwukarboksylowego i mieszaninę ogrzewano do wrzenia przez 5 godzin przepuszczając przez cały czas azot. Temperaturę reaktora stopniowo podwyższano do 246°C celem oddestylowania wody i utrzymywano ją na wysokości 246°C przez 4 godziny. Otrzymano lepki polimer.

Po oziębieniu otrzymany polimer pokruszono na małe kawałki i 6 części tych kawałków zmieszano ze 100 częściami wiórek regularnego nylonu 6 i mieszaninę stopioną wytłaczano w takich samych warunkach jak wytłaczał się normalny nylon 6 otrzymując 23 nitkowe włókno. Włókno to było bardzo nierównomierne i posiadało zgrubienia. Włókna z niezmodyfikowanego nylonu 6 były natomiast gładkie.

Przykład II. 116 g kwasu izoftalowego i 268 g sulfonianu sodowego kwasu 3,5-dwukarboksylowego zdyspergowano w 250 g wody w reaktorze, jak w przykładzie I. Do reaktora wprowadzano 232 g sześciometylenodwuaminy w formie stopionej i mieszaninę mieszano przez 50 minut przepuszczając przez cały czas azot. Następnie dodano 226 g stopionego epsilon-kaprolaktamu. Temperaturę reaktora stopniowo podniesiono do 268,3°C celem odierwania wody i utrzymywano na tym poziomie przez 5,5 godzin. Otrzymano lepki polimer.

Po oziębieniu polimer pokruszono na małe kawałki. 6 części tych kawałków zmieszano ze 100 częściami normalnego nylonu 6 i mieszaninę stopioną wytłaczano w takich samych warunkach jak normalny nylon 6, otrzymując 23-nitkowe włókno. Włókno było bardzo gładkie. Zawierało ono 69 gramorównoważników sulfonianu na 10<sup>6</sup> gramów polimeru. Barwienie włókna prowadzono przez 45 minut w temperaturze wrzenia 0,5% barwnikiem zasadowym CI — czerwienią zasadową 17 w roztworze wodnym buforowanym przy pH = 6,5. Otrzymano włókno o barwie gładkiej czerwieni. Włókno z niezmodyfikowanego nylonu 6 barwione podobnie barwnikiem zasadowym dawało jedynie bardzo słabe zabarwienie. Gdy zmodyfikowane włókno barwiono przez 45 minut w temperaturze wrzenia 0,5% barwnikiem kwasowym CI — błękitem kwasowym 54, w roztworze buforowanym przy pH = 6,5, obserwowano na włóknach jedynie słabe zabarwienie. Niezmodyfikowane włókna barwione podobnie barwnikiem kwasowym dawały barwę dużo głębszą.

Analiza chemiczna zmodyfikowanego i niezmodyfikowanego włókna dała następujące wyniki:

Liczba grup końcowych  
(gramorównoważników  $10^6$   
gramową próbkę)  
Aminowe

|                  |    |
|------------------|----|
| Zmodyfikowane    | 47 |
| Niezmodyfikowane | 40 |

Pomimo nawet tego, że ilość końcowych grup aminowych była wyższa we włóknach zmodyfikowanych, to ich zdolność do barwienia kwasowego była obniżona.

Przykład III. 116 g kwasu izoftalowego i 268 g sulfonianu sodowego kwasu 3,5-benzenodwukarboksylowego zdyspergowano w 250 g wody w reaktorze ciśnieniowym z nierdzewnej stali wyposażonym w mieszadło i ogrzewanym. 232 g sześciometylenodwuaminy w formie stopionej wprowadzono do reaktora pod ochroną azotu. Po mieszanii przez 30 minut wprowadzono do reaktora 226 g epsilon-kaprolaktamu. Reaktor uszczelniono, temperaturę stopniowo podniesiono i utrzymywano ją na wysokości  $204,4^{\circ}\text{C}$  przez 2 godziny. Ciśnienie w reaktorze w tej temperaturze wynosiło w przybliżeniu  $3,5 \text{ kg/cm}^2$ . Po powolnym obniżeniu ciśnienia temperatura stopniowo wzrastała do  $268,3^{\circ}\text{C}$  i utrzymywana była na tym poziomie przez 3 godziny.

Otrzymany polimer oziębiono i pokruszono na małe kawałki. Mieszaninę zawierającą odpowiednio 2,5 : 4,0 i 5,0 oraz 8,0 części tych włókien polimeru na 100 części włókien nylonu 6 wytłaczano po stopieniu w normalnych warunkach jak dla nylonu 6 otrzymując włókno. Włókno było bardzo gładkie i barwiło się do głębokich odcieni. Barwnikiem zasadowym CI — czerwienią zasadową 17, barwienie barwnikiem kwasowym CI — błękitem kwasowym 51 dawało jedynie słabe zabarwienie. Otrzymane włókna zawierały odpowiednio 30, 46, 58 i 90 gramorównoważników sulfonianu na  $10^6$  gramów polimeru oraz odpowiednio 45, 48, 50 i 55 gramorównoważników aminowych na  $10^6$  gramów polimeru.

Przykład IV. Przeprowadzono reakcje jak w przykładzie III stosując tylko różne ilości kwasu izoftalowego. Włókna otrzymano przez wytłaczanie z topieniem 5 części włókien polimeru i 100 części nylonu 6 w warunkach jakie stosowano dla wytłaczania normalnego nylonu 6.

| Eksperyment | Sulfonian sodowy kwasu 3,5-benzenodwukarboksylowego | Kwas izoftalowy | Sześciometylenodwuamina | Epsilon-kaprolaktam |
|-------------|-----------------------------------------------------|-----------------|-------------------------|---------------------|
| 1           | 268                                                 | 166             | 232                     | 226                 |
| 2           | 268                                                 | 124             | 185                     | 180                 |
| 3           | 268                                                 | 83              | 174                     | 170                 |

Wszystkie one zabarwiono do głębokiego odcienia za pomocą barwnika zasadowego CI — czerwienią zasadową 17.

Przykład V. Przeprowadzono podobną reakcję jak w przykładzie III stosując następujące składniki:

|    | Składnik                                            | waga (g) |
|----|-----------------------------------------------------|----------|
| 10 | sulfonian sodowy kwasu 3,5-benzenodwukarboksylowego | 402      |
|    | kwas tereftalowy                                    | 249      |
| 15 | sześciometylenodwuamina                             | 348      |
|    | epsilon-kaprolaktam                                 | 336      |

4,5 części otrzymanego polimeru i 100 części włókien nylonu 6 wytłaczano w stanie stopionych w warunkach jak przy wytłaczaniu nylonu 6 otrzymując włókna, które zabarwiono do bardzo głębokiego odcienia barwnikiem zasadowym CI — czerwienią zasadową 17. Barwienie barwnikiem kwasowym CI — błękitem kwasowym 54 dało jedynie słabe zabarwienie. Polimer zawierał 53 gramorównoważniki sulfonianu na  $10^6$  gramów polimeru i 49 gramorównoważników aminowych na  $10^6$  gramów polimeru.

Przykład VI. 4,5 części włókien polimeru z przykładu 3 i 100 części włókien nylonu 6/6 wytłaczano w stanie stopionym jak dla normalnego polimeru 6/6 otrzymując 23-nitkowe włókna. Włókna te barwiono do głębokich odcieni barwnikiem zasadowym CI — czerwienią zasadową 17, barwienie barwnikiem kwasowym CI — błękitem kwasowym 54 dało jedynie słabe zabarwienie.

Przykład VII. Przeprowadzono podobną reakcję jak w przykładzie III stosując 40 razy większą ilość składników. 4,5 części otrzymanego polimeru i 100 części włókien nylonu 6 wytłaczano w stanie stopionym w warunkach jak przy wytłaczaniu normalnego nylonu 6 otrzymując 23-nitkowe włókna. Włókna te były bardzo gładkie i barwiły się z głębokim odcieniem za pomocą barwnika zasadowego CI — czerwienią zasadową 17, barwienia barwnikiem kwasowym CI — błękitem kwasowym 54 dało jedynie słabe zabarwienie.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania poliamidu włóknotwórczego dającego włókno o polepszonym powinowactwie do barwników zasadowych i zmniejszonym powinowactwie do barwników kwasowych, **znamienny tym**, że prowadzi się polikondensację w stopie związku (A) stanowiącego sulfonian sodowy kwasu 3,5-benzenodwukarboksylowego ze związkiem (B) stanowiącym kwas izoftalowy lub tereftalowy lub ich pochodne tworzące poliamidy w ilości 1,0—9,0 moli na mol związku (A) oraz ze związkiem (C) stanowiącym dwuaminę o 2—10 atomach węgla taką jak sześciometylenodwuamina w ilości równej równoważnikowi związku (A) plus związek (B), a następnie miesza się i wytłacza stopiony

półprodukt poliamidowy wraz z normalnym poliamidem dającym włókna, w takiej ilości, aby otrzymać poliamid do produkcji włókna zawierający od 20 do 100 gramorównoważników sulfonowych na  $10^6$  gramów całego poliamidu i od 35 do 80 gramorównoważników aminowych na  $10^6$  gramów całego poliamidu.

2. Sposób wytwarzania poliamidu włóknotwórczego dającego włókno o polepszonym powinowactwie do barwników zasadowych i zmniejszonym powinowactwie do barwników kwasowych, **znamienny tym**, że prowadzi się polikondensację w stopie związku (A) stanowiącego sulfonian sodowy kwasu 3,5-benzenodwukarboksylowego ze związkiem (B) stanowiącym kwas izoftalowy lub tereftalowy lub ich pochodne tworzące poliamidy i ze związkiem (C) stanowiącym kwas monoaminomonokarboksylowy, alifatyczny kwas dwukarboksylowy o 2—12

atomach węgla lub tworzące poliamidy pochodne alifatycznego kwasu dwukarboksylowego przy czym ilość związku (B) plus związek (C) stanowi 1,0—9,0 moli na mol związku (A) w tym przynajmniej 0,25 moli związku (B) i ze związkiem (D) stanowiącym dwuaminę o 2—12 atomach węgla taką jak sześciometylenodwuamina w ilości równej równoważnikowi molowemu związku (A) plus związek (B) i plus związek (C) w przypadku gdy jako związek (C) stosuje się alifatyczny kwas dwukarboksylowy lub jego pochodną dającą poliamid, a następnie miesza się i wytlacza stopiony półprodukt poliamidowy wraz z normalnym poliamidem dającym włókno, w takiej ilości, aby otrzymać poliamid do produkcji włókna zawierający od 20 do 100 gramorównoważników sulfonowych na  $10^6$  gramów całego poliamidu i od 35 do 80 gramorównoważników aminowych na  $10^6$  gramów całego poliamidu.

