

✓ DO 1^f, 7/02

Opublikowano dnia 3 września 1962 r.



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 45988

Kl. 29 B, 3/65

Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica
Mediolan, Włochy

Sposób wytwarzania włókien na podstawie poliolefin o polepszonej zdolności barwienia się

Patent trwa od dnia 4 kwietnia 1960 r

Pierwszeństwo: 9 kwietnia 1959 r (Włochy).

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania włókien zasadniczo na podstawie poliolefin o polepszonej zdolności barwienia się.

Włókna wytworzone z polimerów olefinowych otrzymanych przez polimeryzację pod niskim ciśnieniem, za pomocą stereospecyficznych katalizatorów posiadają wiele szczególnie korzystnych właściwości lecz jednocześnie odznaczają się niekorzystną cechą słabej zdolności do barwienia się.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania włókien poliolefinowych, które można łatwo barwić barwnikami zasadowymi lub kwasowymi.

Stwierdzono, że zdolność przyjmowania barwników przez włókna polimerów węglowodorów monoolefinowych, z dodatkiem lub bez dodatku innych związków, wzrasta jeśli włókna poddaje się wstępnemu traktowaniu fosgenem.

Traktowanie fosgenem według wynalazku mo-

żna prowadzić wprost na włóknie, składającym się z samego polimeru olefinowego w środowisku gazowym, w zawiesinie, w cieczy lub także w ciekłym fosgenie; ciecz może być organiczna, np. cykloheksan lub nieorganiczna, np. kwas siarkowy. W tych warunkach traktowania fosgenem stosowana ciecz nie rozpuszcza polimeru włókna, które może być w postaci pasma przędzy lub tkaniny.

Traktowanie fosgenem nie zmienia właściwości technicznych włókna lecz wywołuje zmiany w budowie, wpływające na zmiany w widmie podczerwieni.

Tak traktowane włókno nabywa wysokiej zdolności barwienia się barwnikami zasadowymi i mikrosetylowymi.

Stwierdzono także, że jeśli włókna traktowane fosgenem poddaje się przed barwieniem przemyciu wodą lub wodnymi roztworami organicznych lub nieorganicznych kwasów lub za-

sad, otrzymuje się szczególnie dobre wyniki barwienia.

Ponadto włókna traktowane fosgenem, składające się tylko z poliolefin, można poddawać aminowaniu w celu zwiększenia powinowactwa do barwników kwasowych. Warunki fosgenowania mogą być bardzo łagodne, jeśli wprowadzi się grupy wodoronadtlenkowe do wyjściowego polimeru włókna, np. przez traktowanie włókna w piecu w temperaturze 70-80°C.

Według innej postaci wynalazku poliolefiny przed wytłaczaniem miesza się ze związkiem polihydroksylowym lub ze związkiem zdolnym do przejścia w związek polihydroksylowy podczas operacji tłoczenia, po czym mieszaninę tę tłoczy się i włókna traktuje fosgenem. W tym przypadku następne traktowanie aminami nadaje włóknom wysoką zdolność barwienia się barwnikami kwasowymi. Związki polihydroksylowe muszą wykazywać zdolność rozpraszania się w poliolefinie w stanie stopionym, wystarczająco wysoką temperaturę topnienia, jednakże nie wiele większą niż temperaturę topnienia poliolefiny i wyższą od temperatury tłoczenia, termiczną odporność na temperaturę tłoczenia i niskie ciśnienie pary w temperaturze tłoczenia.

Związki polihydroksylowe reagują z fosgenem według następującego schematu:



Tak otrzymane związki reagują następnie z aminą w obecności lub nieobecności wody.

Aminowanie można prowadzić za pomocą związków zawierających grupy aminowe lub iminowe, zwłaszcza za pomocą etylenodwuaminy, trójmetylenodwuaminy, dwuetylenotrójaminy, czteroetylenopentaminy, sześciometylenodwuaminy, etylenoiminy i w ogóle alkilenoimin.

Reakcję z fosgenem można prowadzić wprost ze związkiem polihydroksylowym, przed zmieszaniem z poliolefiną; w tym przypadku fosgenowanie prowadzi się przed tłoczeniem mieszaniny poliolefiny ze związkiem polihydroksylowym.

Reakcja fosgenu z włóknem i aminowanie mogą być prowadzone przed albo po rozciąganiu włókna.

Jako związki polihydroksylowe stosuje się żywice epoksydowe, korzystnie o małym ciężarze cząsteczkowym, które uzyskuje się z epichlorohydryny i wielowartościowych alkoholi w szczególności dwufenylopropanu (Bis-fenol-A) (dają one grupy hydroksylowe przez otwarcie

pierścienia z tlenem) i żywice z kondensacji fenolu i formaldehydu typu nowolaku o wzorze ogólnym 1.

Aminowanie włókien otrzymanych sposobem według wynalazku prowadzi się korzystnie przez traktowanie ich wrzącymi roztworami wodnymi amin w okresie czasu od paru sekund do 2-3 godzin, w zależności od zdolności do reagowania stosowanej aminy.

Związki polihydroksylowe lub ich produkty reakcji z fosgenem dodaje się do poliolefin, przed przedzieleniem w stosunku 1-20% wagowych mieszaniny.

Reakcja fosgenu z włóknem zachodzi przez wystawienie przędzy w ciągu 15-30 minut na działanie strumienia fosgenu. Fosgenowanie związku polihydroksylowego prowadzi się w fazie jednorodnej (roztwór w organicznych rozpuszczalnikach) lub w fazie niejednorodnej przez przepuszczanie w ciągu 30-60 minut strumienia fosgenu przez roztwór.

Barwnikami odpowiednimi do barwienia włókien według tej drugiej postaci wynalazku są barwniki kwasowe, zasadowe lub octanowe.

Następujące przykłady nie ograniczają wynalazku i chociaż odnoszą się do dwóch najkorzystniejszych polimerów, to znaczy polipropylenu i polietylenu, można je zastosować także do innych polimerów.

Przykład I. 10 g włókien polipropylenowych w postaci pasma wprowadza się do 1-litrowej kolby, z której usuwa się powietrze i do której wprowadza się fosgen pod normalnym ciśnieniem. Całość utrzymuje się w temperaturze 50°C w ciągu 16 godzin, przy czym fosgen wprowadza się periodycznie. Następnie przez kolbę przepuszcza się powietrze w temperaturze pokojowej i włókno przemywa wodą, aż mechanicznie zatrzymany gaz zostanie całkowicie usunięty.

Tak traktowane włókno barwi się Auraminą O (Colour Index nr 41000), otrzymując intensywne lśniące, żółte zabarwienie, przedstawiające dobrą ogólną trwałość.

Przykład II. 10 g włókien polipropylenowych w postaci pasma zanurza się w 200 ml cykloheksanu w rurze zaopatrzonej w porowatą przegrodę. Fosgen przepuszcza się w temperaturze 25°C w ciągu 10 godzin. Po traktowaniu powietrzem włókno usuwa się z rozpuszczalnika, przemywa najpierw wodą zakwaszoną kwasem solnym, a następnie wodą wodociągową i w końcu suszy. Tak traktowane włókno barwi

się za pomocą barwnika Brilliant Green (Colour Index nr 42040). Otrzymane zielone wybarwienie odznacza się dobrą trwałością.

Przykład III. 10 g tkaniny polipropylenowej traktuje się jak w przykładzie I, w temperaturze 25°C w ciągu 18 godzin, po czym przemywa 0,12%-owym roztworem wodorotlenku sodowego, wreszcie wodą.

Tkaninę barwi się za pomocą barwnika Astrazon Orange G (Colour Index nr 48.035). Otrzymane wybarwienie odznacza się na ogół dobrą trwałością.

Przykład IV. Włókno polipropylenowe przeprowadza się w sposób ciągły w ciekłym fosgenie w ciągu jednej godziny w temperaturze 0°C, a następnie uwalnia się od gazu przez przemywanie najpierw rozcieńczonym amoniakiem a następnie wodą wodociągową i barwi w kąpieli z błękitu metylenowego (Methylene Blue, Colour Index nr 52.015). Otrzymuje się stały niebieski kolor.

Przykład V. 10 g tkaniny polipropylenowej traktuje się fosgenem w ciągu 6 godzin w temperaturze 20°C w 06%-owym kwasie siarkowym, w rurze zaopatrzonej w porowatą przegrodę. Po usunięciu kwasu tkaninę przemywa się wodą i przemywa najpierw roztworem węgla sodowego, a następnie wodą wodociągową.

Tak traktowaną tkaninę można drukować za pomocą rodaminu B (Rodamina B, Colour Index nr 45.170). Otrzymuje się trwałe, lśniące wybarwienie o dobrej ogólnej trwałości.

Przykład VI. Mieszaninę 95 kg polipropylenu (lepkość istotna 1,09, oznaczona w czterohydronaftalenie w temperaturze 135°C, pozostałość po ekstrakcji heptanem 86,2%, zawartość popiołu 0,028% (i 5 kg żywicy epoksydowej otrzymanej z epichlorohydryny i dwufenylopropanu) „Bis-fenol-A”) wytwarza się w temperaturze pokojowej w mieszalniku typu Wernera.

Mieszaninę przedzie się w następujących warunkach:

temperatura dyszy	210°C
główna temperatura przedzenia	220°C
temperatura tłoczenia	260°C

Otrzymane włókno można obrabiać w sposób opisany we włoskim opisie patentowym nr 579116 w celu otrzymania włókna o dużej masie. Motki włókna o dużej masie (lub też nie) wprowadza się do reaktora i poddaje się działaniu strumienia fosgeny w temperaturze pokojowej w ciągu 20 minut. Następnie przedzie przemy się wodą i wprowadza do wrzących roztwo-

rów wodnych następujących amin na wskazane okresy czasu:

etylenodwuaminy (10%-owy roztwór)	10 minut
etylenoiminy 50%-owy roztwór	60 „
czteroetylenopentaminy (bezwodnej)	30 „

Włókna barwione barwnikami kwasowymi odznaczają się kolorami o dobrej intensywności i trwałości. Te same włókna traktowane fosgenem lecz bez amin odznaczają się dobrym przyjmowaniem barwników zasadowych, takich jak Deorlina Brilliant Yellow 29 L, Astrazon Yellow 36, Sevron Red 49 L, Astrazon Red 6 B, Basic Fuxine, Astrazon Blue G, Sevron Blue L, Crystals Malachite Green, z którymi dają intensywne zabarwienia o raczej dobrej trwałości w warunkach mokrych. Mogą być również barwione (przed lub po aminowaniu) za pomocą zdyspergowanych barwników octanowych, takich jak Setyl Yellow 50, Setacyl Yellow 3 G, Acetotoulonome Scarlat N, Clbacet Scarlet BR, Acetotoulonone Blue R H O.

Przykład VII. Z 90 kg polipropylenu (lepkość istotna 1,28, pozostałość po ekstrakcji heptanem 84,2% zawartość popiołu 0,02%) i 10 kg żywicy epoksydowej otrzymanej z epichlorohydryny i dwufenylopropanu wytwarza się mieszaninę w temperaturze pokojowej w mieszalniku typu Wernera. Mieszaninę przedzie się w następujących warunkach:

temperatura dyszy	200°C
„ główna przedzenia	210°C
„ tłoczenia	260°C

Otrzymane włókna można obrabiać np. w sposób opisany we wspomnianym włoskim opisie patentowym w celu otrzymania przedzy o dużej masie. Motki przedzy o dużej masie (lub nie) fosguje się w temperaturze pokojowej w ciągu 30 minut, tak jak w poprzednim przykładzie. Następnie przemywa się je wodą, po czym zanurza na przeciąg 30 minut we wrzącym roztworze wodnym etylenodwuiminy (80%).

Tak otrzymane włókna barwi się następującymi barwnikami kwasowymi do wełny:

żółcień kwasowa 2 B
czerwień novamina red B
błękit alizarynowy A C F

Utrzymuje się kolory intensywne i stałe. Te same włókna można barwić przed lub po aminowaniu, barwnikami z przykładu VI.

Przykład VIII. Żywicę epoksydową otrzymaną z epichlorohydryny i glikolu etylenowego, o przeciętnym ciężarze cząsteczkowym

300, rozpuszcza się w czterohydrofuranie (30% roztwór) i przepuszcza przez ten roztwór fosgen w ciągu 15 mniut. Rozpuszczalnik odparowuje się i fosgenowaną żywicę epoksydową miesza się z polipropylenem (lepkość istotna 1,23, pozostałość po ekstrakcji heptanem 85,6%, zawartość popiołu 0,20%) w ilości 10% w stosunku do mieszaniny. 100 g mieszaniny przedzie się w urządzeniu do przedzenia stopionego produktu w temperaturze tłoczenia 200°C, pod ciśnieniem 3 kg/cm². Otrzymane włókna traktuje się aminami w sposób opisany w przykładzie VII.

Włókna barwią się intensywnie i trwale następującymi barwnikami:

zółcień kwasowa 2 G
czerwień novamina red B
błękit alizarynowy A C F

Przykład IX. Wytwarza się 100 g mieszaniny o składzie 90% polipropylenu (lepkość istotna 1,09, pozostałość po ekstrakcji heptanem 86,2%, zawartość popiołu 0,028%) i 10% żywicy z kondensacji fenolu z formaldehydem, o wzorze ogólnym 2.

Mieszaninę przedzie się w urządzeniu do przedzenia stopionego produktu, w temperaturze tłoczenia 250°C, pod ciśnieniem 5 kg/cm². Otrzymane włókna traktuje się fosgenem, a następnie aminami, w sposób opisany w przykładzie VII. Włókna barwią się intensywnie na stałe kolory, następującymi barwnikami:

zółcień kwasowa 2 G
czerwień novamina red B
błękit alizarynowy S E

Takie same wyniki uzyskuje się w przypadku barwników z przykładu VI.

Przykład X. Wytwarza się 100 g mieszaniny o składzie 90% polipropylenu (lepkość istotna 1,28, pozostałość po ekstrakcji heptanem 94,2%, zawartości popiołu 0,02%) i 10 g żywicy epoksydowej otrzymanej z epichlorohydryny i hydrochinonu, o przeciętnym ciężarze cząsteczkowym 800.

Mieszaninę przedzie się w urządzeniu do przedzenia produktu stopionego, w temperaturze tłoczenia 230°C, pod ciśnieniem 4,5 kg/cm².

Otrzymane włókna traktuje się fosgenem, a następnie aminami, w sposób opisany w przykładzie VII, po czym rozciąga się je i barwi następującymi barwnikami, otrzymując intensywne i stałe kolory:

zółcień kwasowa E G
czerwień kwasowa B
błękit alizarynowy S E

Te same włókna można barwić przed lub po aminowaniu barwnikami z przykładu VI.

Przykład XI. 10 g włókien polipropylenowych w postaci pasma traktuje się fosgenem jak w przykładzie V. Po usunięciu kwasu pasmo przemycia się wodą zimną aż do reakcji obojętnej i utrzymuje się w temperaturze 20°C w ciągu 6 godzin w 30%-owym roztworze monoetyloaminy. Włókno po obfitym przemyciu wodą barwi się barwnikiem Brilliant Green (Colour Index nr 42.040) otrzymując intensywny ciemnozielony kolor.

Przykład XII. 10 g polietylenowego włókna traktuje się fosgenem w ciągu 6 godzin w temperaturze 20°C w 500 g 98%-owego kwasu siarkowego. Następnie przemycia się zimną wodą aż do reakcji obojętnej i traktuje się 30%-owym roztworem monoetyloaminy w temperaturze 20°C w ciągu 6 godzin. Po przemyciu włókno barwi się następującymi barwnikami, otrzymując bardzo intensywne kolory:

Brilliant Green	(Colour Index nr 42,040)
Rodamina B	(" " " 45,170)
Astrazon Orange G	(" " " 48,035)
Auramina O	(" " " 41,000)

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania włókien na podstawie poliolefin o polepszonej zdolności barwienia się, zwłaszcza z polietylenu, polipropylenu, polibutenu, lub mieszanin poliolefin z co najmniej jedną dodatkową substancją, znamienny tym, że włókno lub jeden z produktów tworzących włókno poddaje się traktowaniu fosgenem.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że na włókno w postaci przędzy, pasma lub tkaniny działa się wprost gazowym fosgenem.
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że traktowanie prowadzi się w zawiesinie, w cieczy organicznej, która nie jest rozpuszczalnikiem dla polimerów olefin w warunkach reakcji.
4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że traktowanie prowadzi się w ciekłym środowisku nieorganicznym.
5. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że traktowanie prowadzi się ciekłym fosgenem.
6. Sposób według zastrz. 2-5, znamienny tym, że włókno po traktowaniu fosgenem przemycia się wodą z dodatkiem lub bez dodatku kwasów lub alkali.

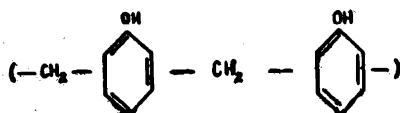
7. Sposób według zastrz. 1—6, znamieny tym, że wyjściową poliolefinę miesza się przed tłoczeniem ze związkiem polihydroksylowym lub ze związkiem stającym się takim w czasie operacji przedzenia, po czym mieszaninę tłoczy się i otrzymane włókna traktuje się fosgenem.
8. Odmiana sposobu według zastrz. 7, znamienna tym, że traktowaniu fosgenem poddaje się tylko związek polihydroksylowy, po czym miesza go z poliolefiną i następnie tłoczy włókna.
9. Sposób według zastrz. 7 i 8, znamieny tym, że jako związki polihydroksylowe stosuje się produkty kondensacji epichlorohydryny z fenolem lub wielowartościowymi alkoholami, posiadające grupy o wzorze 3, lub związki otrzymane przez kondensację formaldehydu z fenolem.
10. Sposób według zastrz. 1, 7, 8 i 9, znamieny tym, że do wytwarzania włókien stosuje się poliolefinę w ilości 80—99%, a zwią-

zek polihydroksylowy lub jego produkt reakcji z fosgenem w ilości 20—10%.

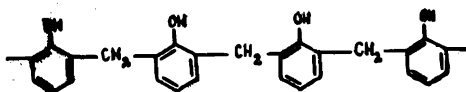
11. Sposób według zastrz. 1—10, znamieny tym, że fosgenowane włókna, składające się z poliolefin ze związkiem polihydroksylowym lub bez niego lub włókna zawierające produkt reakcji związku polihydroksylowego z fosgenem w celu zwiększenia powinowactwa do barwników kwasowych poddaje się traktowaniu aminami w sposób stały lub porcjami w okresie czasu zmieniającym się od paru sekund do 3 godzin.
12. Sposób według zastrz. 11, znamieny tym, że stosuje się aminy lub iminy, korzystnie metylo- lub etyloaminę, etyleno trójmetyleno- lub heksametylenodwuaminy, bezwodne lub w wodnym albo organicznym roztworze.

Montecatini Società Generale
per l'Industria Mineraria
e Chimica

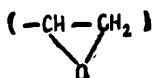
Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy



Wzór 1.



Wzór 2.



Wzór 3.