



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

245097
(11) (B1)

(22) Prihlásené 19 04 85
(21) (PV 2893-85)

(40) Zverejnené 16 12 85

(45) Vydané 15 12 87

(51) Int. Cl.⁴
C 08 L 23/12
D 01 F 1/10
D 01 F 6/06

[75]

Autor vynálezu

AKERMANN JIŘI ing., HLINSKO; RUŽIČKA JAROSLAV doc. ing. CSc.,
BURGERT LADISLAV ing.; PŘIKRYL JOSEF doc. ing. CSc., PARDUBICE;
BUDŽÁK DUŠAN RNDr., POPRAD; JAVOREK MIROSLAV ing.,
MENGUSOVCE; SLATKOVSKÝ MILAN, POPRAD

[54] **Farbitelný polypropylén pre výrobu vlákien, fólií a iných tvarovaných výrobkov**

1

Vynález sa týka prípravy farbitelného polypropylénu pre výrobu vlákien, fólií, netkaných textilií, vláknitých vrstiev a pod.

Je známe, že izotaktický polypropylén má niektoré výhodné vlastnosti ako je merná hmotnosť, odolnosť voči kyselinám, vysoká pevnosť a ďalšie.

Vzhľadom na jeho nízku výrobnú cenu stáva sa materiálom zaujímavým pre výrobu textilných vlákien, fólií a ďalších tvarovaných výrobkov.

Pretože jeho refazec má olefinický charakter bez prítomnosti atómov alebo skupín viazať molekuly farbív, polypropylénové vlákna nie je možné vyfarbiť konvenčne používanými farbivami. Snahy o vyfarbenie neupraveného vlákna končili neúspechom. Farbivá sa vyprali, výsledkom čoho bolo vyfarbenie na veľmi slabý farebný odtieň. Ďalšou nevýhodou je pomerne vysoký obsah kryštalického podielu, ktorý sa vôbec nevyfarbuje, pretože prienik farbiva do kryštalických oblastí je prakticky vylúčený.

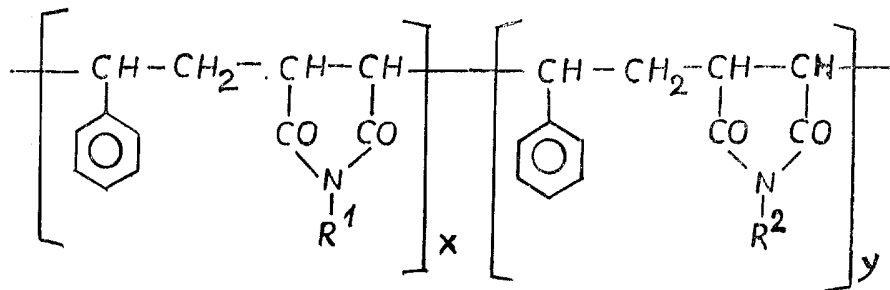
Metódy na prekonanie tohto hlavného nedostatku polypropylénu sú väčšinou založené na princípe spracovania takých zlúčenín do polypropylénu, ktoré obsahujú atómy alebo skupiny, schopné tvoriť s molekulami farbív väzby, napríklad zmiešaním polypropylénu s inými polymérmi alebo nízko-

2

molekulárnymi aditívami, prípadne komplexnými zlúčeninami.

Ak sa do polypropylénu zapracujú zlúčeniny obsahujúce bázičné atómy dusíka, získajú sa zmes, z ktorej pripravené vlákna majú afinitu ku kyslým, priamym, chrómovým, metalizovaným a iným typom anionickým farbív bežne používaných pri farbení vlny a polyamidu. Niektoré prídavky, ako napríklad kopolymér styrén-(3-dimetylaminopropylamaleinimid (1:1) alebo polyvinylpyridin, sú však zle miešateľné s polyolefinmi a také zmes nie je dostatočne homogénna. Prídavky sú prítomné len vo forme separovaných častíc v polypropyléne a účinnosť farbenia je nižšia ako v prípade tuhého roztoku. Výsledkom toho je častá prietrhosť pri pretláčaní hrubej disperzie cez kanáliky hubice. Okrem toho, ak je vlákno vystavené trecej sile pri dĺžení a ďalšom spracovaní, prídavok sa uvoľňuje z polyolefinickej fázy a môže vypadávať z vlákna a znečisťovať časti zariadenia. Ďalej bolo zistené, že zvýšením molekulovej hmotnosti prídavku sa znižuje súdržnosť polymérnej zmesi. Niektoré postupy využívajú činidlá, zabezpečujúce súdržnosť systému, ktoré sa získajú kopolymerizáciou etylénu alebo očkovaním polypropylénu s polárnymi monomérmi. V patente US 3 744 968 je uvá-

dzaný polyolefín obsahujúci kombináciu malého množstva polymérneho bázičného receptora farbiva, napríklad kopolyméru 3-(dimetylamino)propylmaleinimid-styrén (1:1) a kopolyméru etylén-kyselina akrylová.



v ktorom R^1 je alifatický, lineárny alkyl s 12 až 25 atómami uhlíka, ktorý má súčasne funkciu kompatibilizačného činidla a R^2 je 4-(2,2,6,6-tetrametylpipeřidyl), 1-(3-dimetylamínopropyl), alebo 1-(3-morfolínopropyl), alebo ich zmesi, pričom pomer x : y je 1:1 až 1:4 a súčet $x + y$ zodpovedá mol. hmotnosti 1000 až 15 000. Zistili sme, že tento polymérny imid pripravený kondenzáciou alternujúceho kopolyméru styřén-maleinanhydřid so zmesou primárneho alifatického amínu a vhodného diamínu, zapracovaný do polypropylénu, poskytne zmes, ktorá má vysokú afinitu k anionickým farbivám. Ide o imid tepelne stály, bielej farby a termoplastický s bodom topenia vyšším ako 100 °C, dobre dispergovateľný a kompatibilný s polypropylénom. Vhodné diamíny pre jeho výrobu sú 3-(dimetylaminopropyl)amín, 3-(4-morfolínopropyl)amín a 4-amino-2,2,6,6-tetrametylpipeřidín a ich zmesi.

Primárne alkylamíny sa doporučujú s 12 až 25 atómami uhlíka ako sú dodecylamín, oktađecylamín, pentacosylamín a ich technické zmesi. Molárny pomer diamínu k primárnemu amínu sa pohybuje v rozmedzí 1:1 až 1:4.

Imidačná reakcia sa prevádza vo vhodnom vzájomnom rozpúšťadle pri teplote vyššej než 125 °C, podobne ako to popisuje patent US 3 645 903. Zmes sa pripravuje granuláciou polypropylénu so zmesným polymérnym imidom so stabilizátormi a s dispergátorom. Polyolefinické stabilizátory sú antioxidanty napríklad alkylfenolové zlúčeniny, inhibítory degradácie UV-žiarením napríklad deriváty benzofenonu a tepelné stabilizátory napríklad tioéterové zlúčeniny esterov karboxylových kyselín.

Dispergátory sa pridávajú k dosiahnutiu dokonalejšej uniformity disperzie. Sú to nízkomolekulové tenzidy, ako napríklad stearan sodný, stearan vápenatý, kyselina stearová, metylénbisstearamid, oxetylovaný laurylalkohol a ich zmesi. Uniformita disperzie mô-

Uvedené nedostatky súdržnosti a vyfarbiteľnosti polypropylénu rieši tento vynález, v ktorom farbiteľný polypropylén na výrobu vlákien, fólií a iných výrobkov obsahuje prídavok polymérneho imidu vzorca

že byť jasne detegovaná ofarbením filmu alebo mikroskopickým vyhodnotením priečneho rezu vlákna.

Zmes je dobre farbiteľná i pri relatívne nízkom prídavku modifikátora 5 až 8 % hm. Tým je odstránený nepriaznivý vplyv na drsnosť vlákna a jeho krehkosť, a súčasne sú minimalizované zvýšené náklady na modifikáciu.

Vlákna vyrobené podľa tohoto vynálezu môžu byť vyprané a farbené ponorením do 1 až 3 %-ného farbiaceho kúpeľa pri pH 2,5 až 3,5. Pre zmes je typické, že je farbiteľná kyslými farbivami.

Podľa tohoto vynálezu sa môžu použiť aj reaktívne farbivá, napríklad C. I. Reactive Red 24, alebo kyslé moridlové farbivá, napríklad C. I. Mordant Blue 13.

Výsledky farbenia sa porovnávajú vizuálnym hodnotením, alebo použitím optických metód, alebo zmeraním relatívneho množstva farbiva fixovaného na vzorke.

Prídavok sa pripravil tak, že v 200 ml acetónu sa za miešania rozpustí 101 g, t. j. 0,5 mólu kopolyméru styřén-maleinanhydřid o molekulovej hmotnosti 3 000, potom sa pridá roztok 30 g, t. j. 0,1 mólu 90 %-ného oktađecylamínu v 200 ml xylénu. Po jednej hodine miešania sa teplota zvýši a acetón sa oddestiluje. Pridá sa 0,4 mólu 3-dimetylaminopropylamínu v 200 ml xylénu. Zmes sa refluxuje a súčasne sa odstraňuje vznikajúca voda. Oddelovanie vody trvá asi 6 hodín, potom sa reakčná zmes ochladí a polymér sa izoluje vliatím do 2,5 l heptanu. Biely prášok sa na filtri dobre premyje heptanom.

Obdobným spôsobom sa pripravili ďalšie deriváty prídavku s tým, že miesto oktađecylamínu bol použitý dodecylamín alebo pentacosylamín a podobne bol nahradený 3-dimetylaminopropylamín 4-amino-2,2,6,6-tetrametylpipeřidínom) alebo 1-(3-morfolínopropyl)amínom alebo ich zmesou v rovnakých množstvách, prípadne zmenených

vzhľadom na uvedené pomery $x:y$, a tým aj v zmenených molekulových množstvách.

Analýzou získaných produktov bolo zistených 3,5 % bázičného dusíka.

Príklad 1

Zmes 160 g, t. j. 8 % hm. zmesného polymérneho imidu, kde R^1 je alifatický lineárny alkyl s 12 atómami uhlíka, R^2 je 3-dimetylaminopropyl pri pomere $x:y$ 1:2 s relatívnou mol. hmotnosťou 5 000, 20g, t. j. 1 percento hm. stearanu sodného a 1 820 g, t. j. 91 % hm. stabilizovaného práškoveho polypropylénu s indexom toku 25 g/10 minút sa zhomogenizuje a granuluje pri teplote 220 °C. Granulát sa extruduje pri teplote 200 °C a dĺži na vlákno s dĺžiacim pomerom 1:3,0.

Vzorka 10 g vlákna sa farbí v kúpeli o zložení:

- 500 ml vody
- 0,2 g Egacidová červen MOOL (C. I. Acid Red 73),
- 1 ml kyselina mravčia,
- 0,5 g karboxymetylovaný heptaglykol-lauryletér ako egalizačný prostriedok.

Farbiť sa začne pri teplote 60 °C, ktorá sa v priebehu 15 minút zvýši k varu a pri tejto teplote sa dofarbuje po dobu 45 minút. Materiál sa opláchne vodou a vyperie v roztoku laurylsulfátu sodného o koncentrácii 2 g/l pri teplote 60 °C po dobu 20 minút.

Konečný obsah zafixovaného farbiva je 95 percent hm., stálosť na svetle dosahuje stupeň 4.

Pokus sa opakuje s Egacidovou modrou B (C. I. Acid Blue 45). V tomto prípade je konečný obsah zafixovaného farbiva 98 % hm., stálosť na svetle dosahuje stupeň 5.

Príklad 2

Zmes 120 g, t. j. 6 % hm. zmesného polymérneho imidu, kde R^1 je alifatický lineárny alkyl s 18 atómami uhlíka, R^2 je 4-(2,2,6,6-tetrametylpyperidyl) pri pomere $x:y$ 1:3,5 s relatívnou molekulovou hmotnosťou 10 000, 20 g, t. j. 1 % hm. stearanu sodného a 1 860 g, t. j. 93 % hm. stabilizovaného práškoveho polypropylénu s indexom toku 25 g/10 minút sa dobre zhomogenizuje a granuluje pri teplote 220 °C. Granulát sa extruduje pri teplote 260 °C a dĺži na vlákno s dĺžiacim pomerom 1:3,0.

Vzorka 10 g vlákna sa farbí postupom uvedeným v príklade 1. Konečný obsah zafixovaného farbiva pri použití Egacidovej červenej MOOL (C. I. Acid Red 73) je 89 % hm., stálosť na svetle dosahuje stupeň 4. Pokus sa opakuje s Egacidovou modrou B (C. I. Acid Blue 45). V tomto prípade je konečný obsah zafixovaného farbiva 94 % hm., stálosť na svetle dosahuje stupeň 5.

Príklad 3

Zmes 100 g, t. j. 5 % hm. zmesného polymérneho imidu, kde R^1 je alifatický lineárny alkyl s 23 atómami uhlíka, R^2 je 1-(3-morfolinopropyl) pri pomere $x:y$ 1:4,0 s relatívnou molekulovou hmotnosťou 13 000, 20 g, t. j. 1 % hm. stearanu sodného a 1 880 gramov, t. j. 94 % hm. stabilizovaného práškoveho polypropylénu s indexom toku 25 g/10 minút sa dobre zhomogenizuje a granuluje pri teplote 220 °C. Granulát sa extruduje pri teplote 260 °C a dĺži na vlákno s dĺžiacim pomerom 1:3,0.

Vzorka 10 g vlákna sa farbí postupom uvedeným v príklade 1. Konečný obsah zafixovaného farbiva pri použití Egacidovej červenej MOOL (C. I. Acid Red 73) je 87 % hm., stálosť na svetle dosahuje stupeň 4. Pokus sa opakuje s Egacidovou modrou B (C. I. Acid Blue 45). Konečný obsah zafixovaného farbiva bude 92 % hm., stálosť na svetle dosahuje stupeň 5.

Príklad 4

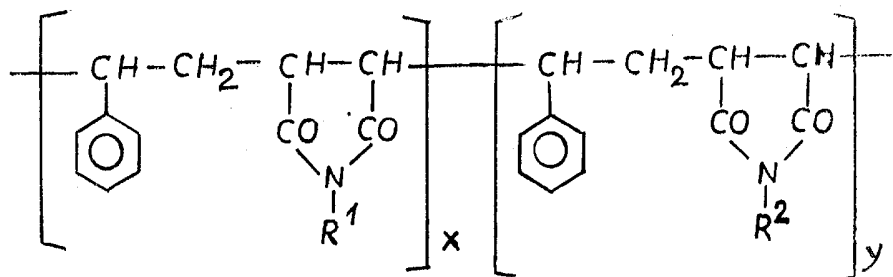
Zmes 120 g, t. j. 6 % hm. zmesného polymérneho imidu, kde R^1 je alifatický lineárny alkyl s 18 atómami uhlíka, R^2 je zmes 4-(2,2,6,6-tetrametylpyperidyl) a 1-(3-morfolinopropyl) pri pomere $x:y$ 1:3,0 s relatívnou molekulovou hmotnosťou 9 000, 30 g, t. j. 1,5 % hm. stearanu sodného a 1 850 gramov, t. j. 92,5 % hm. stabilizovaného práškoveho polypropylénu s indexom toku 25 g/10 minút sa dobre homogenizuje a granuluje pri teplote 220 °C. Granulát sa extruduje pri teplote 260 °C a dĺži na vlákno s dĺžiacim pomerom 1:3,0.

Vzorka 10 g vlákna sa farbí postupom uvedeným v príklade 1. Konečný obsah zafixovaného farbiva pri použití Egacidovej červenej MOOL (C. I. Acid Red 73) je 91 % hm., stálosť na svetle dosahuje stupeň 4. Pokus sa opakuje s Egacidovou modrou B (C. I. Acid Blue 45). V tomto prípade je konečný obsah zafixovaného farbiva 96 % hm., stálosť na svetle dosahuje stupeň 5.

PREDMET VYNÁLEZU

Farbitelný polypropylén pre výrobu vlákien, fólií a iných tvarovaných výrobkov vyznačujúci sa tým, že pozostáva z 90 až 96 %

hm. izotaktického polypropylénu a zo 4,0 až 8,0 % hm. termostabilného polymérneho imidu vzorca



v ktorom R^1 je lineárny alifatický alkyl s 12 až 25 atómami uhlíka, R^2 je 4-(2,2,6,6-tetrametylpiperidyl), 1-(3-dimetylaminopropyl) alebo 1-(3-morfolinopropyl) alebo

ich zmes, pričom pomer $x:y$ je 1:1 až 1:4 a súčet $x + y$ zodpovedá molekulovej hmotnosti 1 000 až 15 000.