



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 19. V. 1965 (P 109 159)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 10. XII. 1969

Kl. 29 b, 3/60

MKP D 01 f, 7/04

UKD

Właściciel patentu: Imperial Chemical Industries Limited, Londyn (Wielka Brytania)

Sposób wytwarzania włókien poliestrowych lub kopoliestrowych

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania włókien poliestrowych lub kopoliestrowych o lepszej podatności na barwienie barwnikami kwasowymi i o większej odporności na hydrolizę wodną.

Sposób według wynalazku polega na wytwarzaniu płynnej masy poliestru lub kopoliestru zawierającej do 0,8% wagowych azotu w postaci aminy o wzorze $NR^1R^2R^3$, w którym każda z grup R^1 , R^2 i R^3 stanowi alkil, aryl, aralkil, alkaryl lub cykloalkil, a następnie przedzeniu tego stopu we włókna.

Mieszaninę poliestru lub kopoliestru z aminą wytwarza się znanym sposobem, na przykład dodając aminę do stopionego polimeru i odpowiednio mieszając te składniki lub też mieszając stały rozdrobiony polimer z aminą, a następnie roztapiając tę mieszaninę. W przypadku, gdy stosuje się polimer w stanie stałym, dogodnie jest wprowadzać aminę w roztworze, przy czym rozpuszczalnik następnie odparowuje się.

Sposób według wynalazku stosuje się skutecznie do wytwarzania włókien z poliestrów, które wytwarza się drogą reakcji aromatycznego kwasu dwukarboksylowego z glikolem, na przykład z glikolem etylenowym, oraz z kopoliestrów, w których część kwasu dwukarboksylowego jest zastąpiona drugim kwasem dwukarboksylowym lub kwasem hydroksykarboksylowym i/ lub/ część glikolu jest zastąpiona innym glikolem.

Przykładami odpowiednich kwasów dwukarboksylowych są kwas tereftalowy i kwas 1,2-dwufu-

2

noksyetano-4,4'-dwukarboksylowy. Przykładami odpowiednich innych kwasów dwukarboksylowych są kwas izoftalowy i kwas sebacynowy.

Stwierdzono, że włókna poliestrowe lub kopoliestrowe wytworzone sposobem według wynalazku wykazują wysokie powinowactwo do barwników kwasowych trwałych na spieranie w temperaturze około 100°C. Poza tym, włókna wytworzone sposobem według wynalazku wykazują dużą odporność na hydrolizę wodną, co jest szczególnie ważne w wyższych temperaturach.

Obecność aminy w poliestrze w ilości odpowiadającej ilości azotu większej niż 0,8% utrudnia utrzymanie ciągłego włókna. Korzystna ilość azotu w poliestrze wynosi 0,2—0,5%.

Poniższe przykłady objaśniają wynalazek.

Przykład I. Sposobem stosowanym zwykle do wytwarzania poliestrów o wysokim ciężarze cząsteczkowym wytwarza się politereftalan etylenowy przez poddanie reakcji tereftalanu dwumetylowego z glikolem etylenowym, z zastosowaniem octanu wapniowego jako katalizatora wymiany estrowej i trójtlenku antymonu jako katalizatora polikondensacji. Przed polikondensacją dezaktywizuje się katalizator wymiany estrowej kwasem fosforowym.

Lepkość istotna wytworzonego politereftalanu etylenowego, mierzona w 1%-owym wagowo roztworze w ortochlorofenolu w temperaturze 25°C, wynosi 0,764. Następnie proszkuje się ten produkt

i miesza dokładnie w młynie kolowym z trójbenzyloaminą, otrzymując mieszaninę zawierającą 5% wagowych trójbenzyloaminy, co stanowi 0,244% azotu w stosunku do całej mieszaniny. Mieszaninę tę przedzie się w temperaturze 265°C z prędkością 2 g/min., a prędkość nawijania wynosi 305 m/min. Otrzymane włókno wyciąga się na zimno w stosunku 3:1 na sworzniu o temperaturze 75°C i na płycie o temperaturze 130°C.

Orientowane włókno zabarwia się w 0,1% wagowo roztworze wodnym barwnika w obecności 1% wagowo kwasu octowego i 0,5% wagowo ortofenylofenolu, w temperaturze wrzenia kąpieli w ciągu 1 godziny. Oddzielne próbki włókna zabarwia się każdym z następujących składników:

czerwień Nylomine	— błękit kwasowy	266
błękit Solway 2 GS	— błękit kwasowy	40
czerwień trwała Solacet		
5 BGS	— czerwień kwasowa	156
czerwień Naphthalene JS	— czerwień kwasowa	88

W każdym przypadku uzyskuje się głęboki odcień odpowiedniej barwy.

Przykład II. Sposobem stosowanym zwykle do wytwarzania poliestrów o wysokim ciężarze cząsteczkowym wytwarza się politereftalan etylenowy drogą reakcji tereftalanu dwumetylowego z glikolem etylenowym, z zastosowaniem octanu cynkowego jako katalizatora zarówno wymiany estrowej jak i polikondensacji. Przy końcu polikondensacji dezaktywizuje się katalizator przez dodanie kwasu fosforowego. Politereftalan etylenowy matuje się przez dodanie podczas reakcji dwutlenku tytanu tak, że produkt końcowy zawiera 0,5% wagowych dwutlenku tytanu.

Lepkość istotna politereftalanu etylenowego, mierzona jak w przykładzie I, wynosi 0,583. Następnie proszkuje się ten produkt i dokładnie miesza w młynie kulowym z N,N-dwucykloheksylobenzyloaminą, otrzymując mieszaninę o zawartości 10% wagowych tej aminy, co stanowi 0,47% azotu w stosunku do całej mieszaniny, po czym przedzie się tę mieszaninę w temperaturze 270°C. Gotowe włókna rozciąga się nad gorącą płytą o temperaturze 120°C w stosunku 5,5:1, po czym barwi się je jak w przykładzie I czerwiecią Nylomine, otrzymując włókno o głębokim odcieniu czerwieni.

Przykład III. Jak w przykładzie II wytwarza się politereftalan etylenowy o lepkości istotnej, mierzonej jak w przykładzie I, wynoszącej 0,568 i tnie się go w kostki o wielkości około 3 mm³, które bębnuje się w ciągu 16 godzin z trój(n-oktylo)aminą, otrzymując mieszaninę o zawartości 2% wagowych tej aminy, co stanowi 0,08% azotu w stosunku do całej mieszaniny. Mieszaninę tę przedzie się w temperaturze 285°C, a włókna rozciąga przez gorący sworzeń o temperaturze 95°C i gorącą płytą o temperaturze 195°C, w stosunku 5,5:1. Lepkość istotna tworzywa otrzymanego bezbarwnego włókna wynosi 0,49.

Politereftalan etylenowy, wytworzony w taki sam sposób lecz bez domieszki trój(n-oktylo)aminy, przedzie się i orientuje włókna w identycznych warunkach jak podano wyżej, otrzymując bezbarwne włókna o lepkości istotnej tworzywa 0,52.

Oba rodzaje włókien zawiesza się w wodzie w szczelnych szklanych rurkach, a następnie przez 4 godziny ogrzewa się w temperaturze 175°C. Stwierdzono, że lepkość istotna tworzywa włókna zawierającego aminę wynosi 0,47, a lepkość istotna tworzywa włókna kontrolnego wynosi 0,38, czyli że obecność trój(n-oktylo)aminy wzmacnia trwałość hydrolityczną politereftalanu etylenowego.

Przykład IV. Poli(1,2-dwufenoksyetano-4,4'-dwukarboksylan) etylenowy o lepkości istotnej, mierzonej jak w przykładzie I, wynoszącej 0,584, proszkuje się i miesza w młynie z rekrytalizowaną trójbenzyloaminą, otrzymując mieszaninę zawierającą 10% wagowych trójbenzyloaminy, co stanowi 0,488% azotu w stosunku do całej mieszaniny. Następnie przedzie się tę mieszaninę w temperaturze 253°C z prędkością nawijania 305 m/min. Włókna rozciąga się na sworzniu o temperaturze 90°C i na płycie o temperaturze 170°C w stosunku 5:1, otrzymując błyszczące, bezbarwne włókno o wytrzymałości na rozciąganie 3,7 G/denier i rozciągliwości 6,7%.

Mikroanaliza metodą Kjeldahla wykazuje zawartość azotu we włóknie 0,34%, czyli zawartość trójbenzyloaminy we włóknie wynosi 7% wagowych. Włókno to barwi się na średni odcień czerwieni Nylomine (czerwień kwasowa 266) w warunkach z przykładu I.

W celu stwierdzenia odporności na spieranie próbkę gotowano w ciągu 20 minut w 0,1% wagowo roztworze wodnym mieszaniny soli sodowych siarczanu cetylu i siarczanu oleilu (Lissapol C) i 0,2% wagowo węgla sodu a drugą próbkę gotowano w ciągu 1 godziny w roztworze wodnym 0,1% wagowo Lissapolu C i 1,0% wagowo kwasu octowego. Obie próbki po wypłukaniu i wysuszeniu poddano mikroanalizie metodą Kjeldahla na zawartość azotu. W obydwóch przypadkach ilość azotu była identyczna jak przed spieraniem.

Przykład V. Kopolitereftalan etylenowy wytwarza się jak w przykładzie I z tym, że do reagentów wyjściowych dodaje się glikolu polietylenowego o ciężarze cząsteczkowym 1540 w ilości wystarczającej, by w końcowym kopoliestrze 2% wiązań glikolowych stanowiły wiązania glikolu polietylenowego. Wytworzony kopoliestr zestala się i proszkuje, otrzymując produkt A. 95 części wagowych sproszkowanego kopoliestru miesza się z 5 częściami wagowymi sproszkowanej trójbenzyloaminy, otrzymując mieszaninę B, o zawartości azotu 0,244%. Mieszaninę tę przedzie się w temperaturze 253°C przez dyszę z trzema otworami z prędkością 1,3 g/min. i z prędkością nawijania 305 m/min.

Otrzymane włókno rozciąga się na sworzniu o temperaturze 55°C i na płycie o temperaturze 85°C, w stosunku 3,5:1, po czym 0,5 g przędzy barwi się przez 1 godzinę w temperaturze 100°C w kąpieli zawierającej 100 ml wody, 1 g kwasu octowego i 0,1 g czerwieni kwasowej 266, uzyskując głęboki odcień czerwieni.

Kopolitereftalan etylenowy nie zawierający trójbenzyloaminy przedzie się i rozciąga, a uzyskane włókno barwi się jak wyżej, uzyskując zaledwie słabe zabarwienie przędzy.

Przykład VI. Mieszaninę B z przykładu V przedzie się w temperaturze 275°C przez dyszę z trzema otworami z prędkością 3 g/min. i nawija z prędkością 610 m/min. Uzyskane włókno rozciąga się nad kółkiem o temperaturze 60°C i płytą o temperaturze 140°C w stosunku 5,5 : 1. Wytrzymałość na rozciąganie otrzymanej przędzy wynosi 5,24 G/denier, a jej rozciągliwość wynosi 17,8%.

Przędę tę barwi się w ciągu 1 godziny w temperaturze 100°C, w warunkach podanych w tablicy I.

Tablica I

Procentowe stężenie barwnika w stosunku do wagi włókna	Procentowa zawartość 30%-go wodnego kwasu octowego w stosunku do wagi włókna	Procentowa zawartość 85%-go wodnego kwasu mrówkowego w stosunku do wagi włókna	Stosunek roztworu do wagi włókna
3	3	4	60,1

Stosowano następujące barwniki: czerwień kwasową 266, czerwień kwasową 88, zieleń kwasową 25 i oranż kwasową 7.

W każdym przypadku uzyskano głęboki odcień odpowiedniej barwy. Po zabarwieniu włókna czerwień kwasową 266 zbadano jego odporność na działanie światła i oceniono ją na 2 w skali International Blue.

Kopolitereftalan etylenowy nie zawierający trójbenzyloaminy przedzie się i rozciąga, a następnie barwi jak wyżej, uzyskując zaledwie słabe zabarwienie przędzy.

Przykład VII. 95 części wagowych produktu A z przykładu V miesza się z 5 częściami wagowymi trójbenzyloaminy i 2,75 częściami wagowymi 2-(2-hydroksylo-5-metylofenylo)benzotiazolu, jako stabilizatora przeciwko promieniom nadfioletowym, co stanowi całkowitą zawartość 0,238% azotu w mieszaninie, po czym przedzie się tę mieszaninę w temperaturze 264°C przez dyszę z trzema otworami z prędkością 3 g/min, przy czym prędkość nawijania wynosi 610 m/min. Uzyskane włókno rozciąga się w stosunku 5,5 : 1 na sworzniu o temperaturze 65°C i na płycie o temperaturze 135°C. Wytrzymałość przędzy na rozciąganie wynosi 5,8 G/denier. Stosując barwniki i warunki barwienia z przykładu VI uzyskuje się głębokie odcienie odpowiednich barw. Odporność na działanie światła przędzy zabarwionej czerwień kwasową 266 wynosi 4—5 według International Blue Scale.

Przykład VIII. Poddaje się reakcji w warunkach wymiany estrowej w obecności 0,69 części wagowych octanu manganowego jako katalizatora, 1300 części wagowych p,p'-dwu-karbometoksy-1,2-dwufenoksyetanu, 490 części wagowych glikolu etylenowego i 177 części wagowych glikolu polietylenowego o ciężarze cząsteczkowym 1540. Po oddestylowaniu teoretycznie wyliczonej ilości metanolu stopiony produkt przenosi się do szklanej rury polimeryzacyjnej i dodaje się 0,52 części wagowej trójtlenku antymonu jako katalizatora polikondensacji oraz 1,96 części wagowej fosforanu fenylu i 6,5 części wagowej dwu-/2-hydroksy-3- α -metylo-

cykloheksylo-5-metylofenylo/metanu jako katalizatorów.

Następnie ogrzewa się mieszaninę w temperaturze 285°C w strumieniu azotu do całkowitego oddestylowania glikolu, po czym resztki glikolu usuwa się przez ogrzewanie pod ciśnieniem 0,2 mm rtęci. Po 4,5 godzinach całkowitej reakcji wytłacza się polimer w stanie stopionym i proszkuje tak, by przeszedł przez sito o oczkach 0,5 mm. Lepkość otrzymanego polimeru w ortochlorofenolu w temperaturze 25°C wynosi 2,10.

95 części wagowych tego proszku i 5 części wagowych sproszkowanej trójbenzyloaminy miesza się z 200 częściami acetonu, po czym odparowuje się aceton w temperaturze 60°C, uzyskując granulki poliestrowe o zawartości w suchej mieszaninie 0,244% azotu pokryte dokładnie trójbenzyloaminą. Produkt ten suszy się w temperaturze 110°C w piecu próżniowym, a następnie przedzie przez dyszę o 5 otworach w temperaturze 255°C z prędkością 2 g/min., przy czym prędkość nawijania wynosi 305 m/min. Otrzymane włókna rozciąga się nad kółkiem o temperaturze 50°C i płytą o temperaturze 145°C w stosunku 4 : 1, uzyskując mocną, błyszczącą przędę o doskonale białej barwie.

Pasma tej przędzy o wadze 2 g barwi się w temperaturze 100°C w ciągu 1 godziny w wodnej kąpieli farbiarskiej jak w przykładzie VI, mieszając mechanicznie tę kąpiel. Otrzymuje się głębokie, odporne na zmywanie odcienie nadane przez czerwień kwasową 266 i błękit kwasowy 138. Wybarwienie to jest odporne na działanie czterochloroetyleny i rozpuszczalnika do czyszczenia na sucho w temperaturze 40°C.

Próbki przędzy zabarwione każdym z dwu powyższych barwników poddaje się działaniu łuku ksenonowego w ciągu 120 godzin. Porównanie z próbami standartowymi wykazuje odporność na działanie światła rzędu 4—5 według International Blue Scale.

Poliester nie zawierający trójbenzyloaminy przedzie się i rozciąga, a następnie barwi jak wyżej, uzyskując zaledwie słabe zabarwienie przędzy.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania włókien poliestrowych lub kopoliestrowych, **znamienny tym**, że z poliestru aromatycznego kwasu dwukarboksylowego i glikolu, lub z kopoliestru, w którym część kwasu dwukarboksylowego jest zastąpiona drugim kwasem dwukarboksylowym lub kwasem hydroksykarboksylowym i/lub część glikolu jest zastąpiona innym glikolem, tworzy się roztopioną masę zawierającą do 0,8% wagowo azotu w postaci aminy o wzorze $NR^1R^2R^3$, w którym każda spośród grup R^1 , R^2 i R^3 setanowi alkil aryl, aralkil, alkaryl lub cykloalkil, a następnie przedzie się tę mieszaninę ze stopu.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się politereftalan etylenowy.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się kopoliiester kwasu tereftalowego,

- glikolu etylenowego i glikolu polietylowego.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się poli (1,2-dwufenoksyetano-4,4- dwu-
-karboksylan) etylenowy.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się kopoliester kwasu 1,2-dwufenoksyetano-

- 4,4-dwukarboksylowego, glikolu etylenowego i glikolu polietylenowego.
6. Sposób według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, że jako aminę stosuje się trójbenzyloaminę, trój (n-oktylo)aminę lub N,N-dwucykloheksylobenzyloaminę.