

Warszawa, 6 września 1938 r.

URZĄD PATENTOWY



0017 3/36

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 26778.

Kl. 29 b, 3/03.

Aceta G. m. b. H.
(Berlin-Lichtenberg, Niemcy).

Sposób wytwarzania włókien jedwabiu sztucznego i innych wyrobów ukształtowanych.

Zgłoszono 5 września 1935 r.

Udzielono 9 czerwca 1938 r.

Pierwszeństwo: 20 września 1934 r. (Niemcy).

Wykryto, że z koloidów rozpuszczających się w rozpuszczalnikach organicznych, np. z estrów lub eterów celulozy, acetalu wielowinylowych, estrów acetalu wielowinylowych, haloidków wielowinylowych, estrów kwasu wieloakrylowego, ketonów wielometylenowych, produktów mieszanej polimeryzacji, powstających z nienasyconych w pozycji α i β jedno- lub wielo- estrów kwasu karbonowego i styrolu, chloru winylowego i cyjanku winylowego, eterów winyloalkylowych względnie z mieszanin takich wysokich polimerów koloidalnych, można otrzymywać sztuczne włókna lub inne produkty ukształtowane o wzmożonej zdolności do barwienia się, jeżeli do poddawanej przeróbce masy doda się pro-

duktów syntetycznych o dużej cząsteczce, zawierających zdolne do reakcji, działające alkylująco i dające się przemieniać w reszty zasadowe przez proces alkylowania atomy lub grupy atomów, jak chlorowce, grupy alkylenotlenowe, grupy estrowe kwasu siarkowego lub sulfonowego. Grupy te można poddawać przemianie podczas kształtowania nici lub po nim za pomocą amin, pochodnych aminowych lub innych substancji, mogących przez przyłączenie tworzyć grupy zasadowe, przez co otrzymane wytwory uzyskują mniej lub bardziej wzmożone powinowactwo do barwników lub ich pochodnych lub też wreszcie do składników barwników z kwaśnymi grupami.

Jako dodatki do materiału wyjściowe-

go przy wytwarzaniu sztucznych włókien według wynalazku niniejszego można stosować liczne związki, które wymieniono poniżej dla przykładu.

1. Produkty kondensacji amidów chlorowcoalkyloarylo - sulfonowych z aldehydami, zwłaszcza z formaldehydem.

2. Produkty kondensacji, otrzymywane przez ogrzewanie kwasów chlorometyloksybenzoesowych i ich homologów z bezwodnikiem kwasu octowego lub innymi środkami, odciągającymi wodę.

3. Produkty przemiany oksyetylowanych rozpuszczalnych sztucznych żywic formaldehydofenolowych za pomocą chlorków chlorowcoacylowych.

4. β - chloroetyloetery tychże żywic, otrzymywane przez przemianę produktów oksyetylowania tychże żywic za pomocą chlorku tionylu lub przez przemianę ich za pomocą alkylenochlorowców w obecności alkaliów.

5. Produkty przemiany chlorobezwodników kwasów dwualkyloamidosulfonowych za pomocą oksyalkylowanych wyżej wymienionych żywic lub innych polimerycznych alkoholowych związków wodorotlenowych.

6. Produkty polimeryzacji, zawierające resztę chlorowcoacylową, np. chlorooctan wielowinyłowy, lub produkty mieszanej polimeryzacji chlorooctanu winylu i chlorku winylu.

7. Produkty działania epichlorohydryny, zwłaszcza w obecności kwaśnych środków kondensujących, na oksyetylowane rozpuszczalne żywice formaldehydofenolowe, na całkowicie lub częściowo zmydlone estry wielowinyłowe lub na tlenki etylenu, otrzymywane z eterów chlorooksypropylowych.

8. Produkty kondensacji kwasu ftalowego i innych kwasów dwuzasadowych z wielowartościowymi alkoholami zawierającymi reszty kwasów chlorowcotłuszczowych.

9. Produkty działania chlorowców na produkty kondensacji wieloalkylobenzenów z formaldehydem.

Przy wyborze wymienionych materiałów należy zwrócić uwagę, czy mogą one bez przeszkód być stosowane razem z innymi składnikami masy, którą poddaje się kształtowaniu, zwłaszcza jeżeli chodzi o wytwarzanie włókien. Do materiału stanowiącego właściwe tworzywo włókna można dodawać przeważnie stosunkowo znaczne ilości owych dodatków, o ile ich stopniowi spolimeryzowania odpowiada na ogół stopniowi spolimeryzowania materiału. Jeżeli jednak wielkość cząsteczek tych dodatków jest, jak to bywa zresztą z zasady, znacznie mniejsza, wówczas należy dodawać ich w ilości ograniczonej, np. 5 — 15% na wagę włókna. W tym przypadku należy stosować substancje możliwie bogate w grupy czynne. Należy również stosować taką mieszaninę rozpuszczalników, aby podczas suszenia lub krzepnięcia ukształtowanych wyrobów w kąpielach strącających nie następowało wewnątrz tych wyrobów wyraźne strącanie. Jeżeli mieszanina zawiera znacznie wolniej ulatniające się środki strącające, dobrze jest dodawać rozpuszczalników o jeszcze wyższym punkcie wrzenia, ewentualnie — nielotnych środków zmiękczających.

Do przemiany tych materiałów dodatkowych nadają się liczne substancje zasadowe lub też tworzące grupy zasadowe przez przyłączenie, np. amoniak, dwuetyloamina, piperydyna, morfolina, etylenodwuamina, asymetryczna dwumetyloetylenodwuamina, piperazyna, etylenoimina, *N* - butyloetylenoimina, trójetiloamina, pirydyna, ester etylowy kwasu dwumetyloaminooctowego, dwumetylo - *m* - ksylylenodwuamina, ester oksyetylowy kwasu pirydyno - β - karbonowego, *p* - acetyloamino - benzylodwumetyloamina, ω - dwumetyloaminoacetanilid, salicylodwumetyloaminoetanol, chinolina, sześciometylenoczteroaмина, trójetylofosfina.

Reakcję pomiędzy materiałami dodatkowymi i aminami, pochodnymi aminowymi itd. przeprowadza się np. w ten sposób, że włókna tkaniny, filmy i inne wytwory ukształtowane traktuje się w odpowiedniej temperaturze roztworem substancji reagujących w cieczy obojętnej, aż do chwili, gdy przemiana zostanie ukończona. W celu przyspieszenia przemiany można dodać do kąpieli niewielką ilość składników rozpuszczających lub powodujących pęcznienie. Najkorzystniej prowadzi się obróbkę w aparatach zamkniętych, podobnych do znanych aparatów farbiarskich, przy czym w aparatach tych ciecz krąży stale. Dobrze jest dodawać stopniowo amin do kąpieli w miarę zużycia.

Jeżeli chlorowiec jest łatwy do wymiany, to do obróbki ukształtowanych wytworów można stosować również aminy o stosunkowo małym ciężarze cząsteczkowym, np. amoniak, dwumetyloaminę, trójetyloaminę, pirydynę w postaci pary, przy czym zależnie od warunków obróbkę przeprowadza się pod zwiększonym lub zmniejszonym ciśnieniem. Na ogół należy baczyć, aby pary nie skraplały się na obrabianym nimi materiale. Zamiast amin można również stosować dysocjujące sole amin, zwłaszcza węglany, w temperaturach, w których następuje już znacznie większa dysocjacja.

Chemiczną przemianę można przeprowadzać w niektórych przypadkach jednocześnie z kształtowaniem masy lub też bezpośrednio potem. Tak np. przy otrzymywaniu włókien sztucznych można dodawać amin do roztworów przedziałniczych bezpośrednio przed ich wyjściem z dyszy lub też dodawać ich do kąpieli strącającej względnie do suszącego strumienia gazu, służącego do usuwania rozpuszczalnika. Po odpowiednim rozcieńczeniu można je również rozpylać na wytworzonych wyrobach, zwłaszcza gdy chodzi o wytwarzanie włókien ciętych, od których nie żąda się równomierności, wreszcie można dodawać ich, zwa-

szcza w sposobie suchego przedzenia, do roztworów lub emulsji olejów, nakładanych bezpośrednio po przedzeniu na nici.

Inna, często bardzo korzystna, odmiana wykonania sposobu polega na tym, że wytworzone wyroby nasycą się aminami, stosunkowo nietłotnymi, zwłaszcza aminami umiarkowanie lub wcale nierozpuszczalnymi w wodzie i podobnymi, w postaci wodnych roztworów, emulsyj lub w postaci pasty drukarskiej. W ten sposób można obrabiać nie tylko określone miejsca na tkaninach, lecz również i na nieprzerobionych niciach. We wszystkich tych przypadkach można w razie potrzeby wszcząć reakcję lub zakończyć ją przez odparowywanie lub ogrzewanie. Obróbkę taką można połączyć jednocześnie z zabiegiem farbowania, jeśli środki aminujące reagują dostatecznie szybko. Ma to miejsce przy zastosowaniu zasad pirydynowych, izochinoliny lub tiomoczników, np. etylenotiomocznika.

W każdym poszczególnym przypadku należy zbadać, jakie środki aminujące dają najlepsze wyniki. W przypadku, gdy chlorowiec jest np. połączony z resztą acylową związaną estrowo, wówczas należy stosować aminy trzeciorzędowe lub drugorzędowe, aby spowodować częściowe zmydlenie.

Jeżeli w skład roztworów wchodzi związek chlorowcowy, których wiązanie łatwo ulega hydrolizie, np. aromatyczne związki chlorometylowe, wówczas w celu zapobieżenia nagryzaniu lub szkodliwym procesom odbudowy dobrze jest dodawać tlenków alkylenowych, np. tlenku propyleny, tlenku cykloheksenu, tlenku fenoksypropenu. Te tlenki alkylenowe mają również znaczenie jako środki wiążące azot, np. w przypadku, gdy przemianę przeprowadza się za pomocą gazowego amoniaku i kąpieli strącających, zawierających sole i wolny amoniak. Powstające nietłotne lub trudnolotne oksyaminy ulegają następnie przemianie pod działaniem wolno reagujących materiałów dodatkowych o dużej

cząsteczce. Dzięki temu dodatek nieżywi-cowatych tlenków alkylenowych o mniej-szej cząsteczce jest również celowy wów-czas, gdy związki chlorowcowe o większej cząsteczce, zdolne do reagowania, są za-warte w wyrobach ukształtowanych, a więc gdy np. zdolny do reagowania składnik za-wiera grupy toluenosulfonowe.

Zdolności barwienia się wyrobów, otrzy-mywanych sposobem według niniejszego wynalazku, bez dodatkowego traktowania i bez dodatków, różnią się znacznie od tych-że właściwości wyrobów zwykłych. Posia-dają one znacznie większe powinowactwo, zwłaszcza do grup kwaśnych, które zwykle barwią słabo lub umiarkowanie, dzięki cze-mu większość tych barwników daje w tym przypadku pełne, głębokie zabarwienie, po części bardzo trwałe. Następnie można stosować z dobrym wynikiem liczne barw-niki, których dotychczas nie można było stosować nawet do jasnego barwienia. Rów-nież i zdolność przyjmowania nierozpu-szczalnych barwników dyspersyjnych zo-staje polepszona dzięki aminowaniu.

Szczególnie dobre wyniki uzyskuje się przy drukowaniu, przy czym np. zwiększa się ilości barwników nie sublimujących, rozszerza zakres zastosowania indygosoli i ułatwia uzyskiwanie dobrze zakwaszają-cych się zabarwień tła. Dobre wyniki uzy-skuje się w ten sposób, że tkaninę traktuje się aminami, które drukuje się lub natry-skuje w określonych miejscach. W zależno-sci od tego, jakie stosuje się barwniki, uzy-skuje się rozmaite efekty dzięki różnej sile odcieni lub efekty dwubarwne. Jeżeli przy obróbce wyrobów otrzymywanych z estrów celulozy przeprowadza się ponadto części-o-we miejscowe zmydlenie celulozy, wówczas z łatwością za pomocą jednej tylko kąpieli można uzyskać efekty trójbarwne.

Przykład I. Roztwór przedzalniczy, składający się z 21,6 części octanu celulo-zy z zawartością 54,5% kwasu octowego, 2,5 części chlorooctanu wielowinylowego,

76 części mieszaniny chlorku metylenu z metanolem w stosunku 85 : 15, przędzie się na sucho. Otrzymuje się sztuczny jedwab octanowy o normalnych właściwościach wytrzymałościowych. Jedwab (10 części) w postaci kłębków nici traktuje się w ciągu 3 godzin w temperaturze 90° w zamkniętym aparacie za pomocą energicznie krążącego roztworu 1 części pirydyny w toluenie. Po ukończonej reakcji nadmiar cieczy odwi-ro-wuje się, po czym jedwab traktuje się do-datkowo kwaśnym środkiem apretującym, np. roztworem palmitylotrójetanoloaminy w kwasie mrówkowym. Zamiast tego dodatko-wego traktowania można również już do samego roztworu, służącego do traktowa-nia, dodawać rozpuszczalnych środków zmiękcających, np. soli sodowej estru butylowego kwasu sulfopalmitynowego, e-wentualnie w obecności olejów tłustych. Jedwab otrzymany w ten sposób daje się bardzo intensywnie barwić barwnikami kwaśnymi, np. oranżem II, Alizarindirekt-blau A, Alizarincyaningrün G extra, Sirius-grün BB i t. d.

Przykład II. 18 części acetylocelulozy, zawierającej 53,8% kwasu octowego i 2 części żywicy otrzymanej z mieszaniny kwasu chlorometylosalicylowego i izome-rycznych kwasów chlorometylokrezotyno-wych przez ogrzewanie z bezwodnikiem oc-towym lub chlorkiem tionylu, rozpuszcza się w 80 częściach mieszaniny chlorku me-tylenu, alkoholu etylowego i dwuoksanu w stosunku 75 : 15 : 10 i przędzie na sucho. Otrzymane włókna traktuje się w roztwo-rze toluenowym w ciągu 3 godzin w tempe-raturze 80° nadmiarem trójetylenoaminy. Włókno pocięte na pęczki przerabia się ra-zem z wełną na nitki, które farbuje się w jednym odcieniu za pomocą barwników kwaśnych, np. za pomocą błękitu alizaryno-wego A.

Przykład III. Roztwór przedzalniczy, zawierający 18 części acetylocelulozy, 2 części żywicy otrzymanej przez ogrzewanie

p - chlorometylobenzenosulfoamidu z formaldehydem w obecności kwasu mrówkowego, 0,5 części tlenku fenoksypropenowego i 80 części mieszaniny rozpuszczalników podanej w przykładzie II, przedzie się na sucho. Jedwab w postaci pasm traktuje się wodną zawiesiną o zawartości 6% ω - dwumetyloamino - *p* - metoksyacetanilidu w temperaturze 60 — 70°, suszy i ogrzewa w ciągu 2 godzin w temperaturze 90 — 100°. Jedwab posiada bardzo duże powinowactwo do barwników kwaśnych.

Podobne wyniki otrzymuje się za pomocą past drukarskich, zawierających dwumetyloaminoacetomorfolid.

Przykład IV. Żywicę sztuczną, otrzymaną z fenolu i formaldehydu w obecności wodnego kwasu solnego po uprzednim usunięciu składników lotnych parą wodną, przemienia się w znany sposób na eter za pomocą 1,2 cząsteczki tlenku etylenu na 1 fenolową grupę wodorotlenową. Przez gotowanie tego produktu z toluenosulfochlorkiem w toluenie otrzymuje się ester kwasu toluenosulfonowego, łatwo rozpuszczalny w mieszaninie chlorku metylenu i metanolu. Dodając tego produktu 10% w stosunku do octanu celulozy, zawartego w octanowym roztworze przedzalnicy, otrzymuje się przez przedzenie na sucho lub na mokro jedwab, który z łatwością przyłącza na ciepło pirydynę, po czym daje się intensywnie i trwale barwić barwnikami kwaśnymi. Produkt ten można łączyć z etylocelulozą.

Przykład V. Do surowego roztworu acetylocelulozy w kwasie octowym dodaje się chlorooctanu wielowinylnowego w ilości 8% wagi acetylocelulozy, po czym roztwór przedzie się na mokro. Otrzymany jedwab ogrzewa się w ciągu 16 godzin w temperaturze 50° w zamkniętym naczyniu z gazową trójmetyloaminą w ilości równoważnościowej w obliczeniu na chlorowiec, dzięki czemu uzyskuje on niezwykle silne powinowactwo do barwników kwaśnych. Na przy-

kład kąpiel farbiarska z 8% oranżu II zostaje praktycznie biorąc wyczerpana.

Przykład VI. Roztwór, zawierający 14 części acetylocelulozy, 4 części wielowinyloformalu i 2 części chlorooctanu wielowinylnowego w 70 częściach acetonu i 10 częściach octanu metyloglykolu, odlewa się w postaci cienkich błon, które umieszczają się w atmosferze dwumetyloaminy w temperaturze 70° w celu nadania im powinowactwa do barwników kwaśnych.

Przykład VII. Tkaninę satynową ze sztucznego jedwabiu octanowego, składającego się z 90 części acetylocelulozy, zawierającej 54% kwasu octowego i 10 części chlorooctanu wielowinylnowego, traktuje się przez 15 godzin w temperaturze 65 — 75°C, 1 molem trójmetyloaminy, w obliczeniu na zawartość chlorowca. Równomiernie aminowaną tkaninę farbuje się w ciągu ½ godziny w temperaturze 70 — 75°C w sposób zwykły za pomocą 3% barwnika, mogącego być poddawany wytrawianiu, otrzymanego przez sprzężenie dwuazowanego 6 - Br - 2 - 4 - dwunitro - 1 - aminobenzenu z 1 butylo - oksy - etylo - amino - 3 - metylo - 6 - metoksybenzenem. Osiąga się przy tym zabarwienie znacznie silniejsze niż na zwykłym jedwabiu octanowym z tej samej acetylocelulozy, wskutek czego w celu ochrony materiału można obniżyć temperaturę farbowania, wynoszącą zwykle 85°C. Tkaninę barwioną drukuje się pastą, zawierającą rozpuszczalny cynkowy sulfoksalat formaldehydu, ester dwuetylowy kwasu winnego, Indigosolgoldgelb I. G. K. (Schultz, Farbstofftabellen, tom II, 1932, strona 133) oraz środek zagęszczający. Osiąga się intensywne i wyraźne żółte zabarwienia na tle czerwono-niebieskim.

Przykład VIII. Roztwór acetonu, zawierający 14% chlorku wielowinylnowego, chlorowanego dodatkowo w celu uczynienia go rozpuszczalnym w acetonie, i 6% chlorooctanu wielowinylnowego, rozlewa się na taśmy. Taśmę ogrzewa się przez 16 godzin

w zamkniętym naczyniu do temperatury 70°C za pomocą 3 moli pirydyny w postaci par, w obliczeniu na związany chloroacetyl. Tak dodatkowo potraktowaną taśmę można zabarwić barwnikami kwaśnymi, np. Alizarindirecktblau A.

Przykład IX. Tkaninę satynową ze sztucznego jedwabiu octanowego, składającego się z 90% acetylcelulozy, zawierającej 54% kwasu octowego, i 10% chloroocetanu wielowinylowego, rozpuszczalnego w acetonie, barwi się, utrzymując stosunek kąpieli farbiarskiej = 1 : 40, w obecności 10% tiomocznika etylenowego w temperaturze 75°C w ciągu godziny za pomocą 3% Brilantsulfoflawin FF, przy czym kąpiel praktycznie biorąc wyczerpuje się. Osiąga się bardzo wyraźne żółte zabarwienie o odcieniu silnie zielonym i stosunkowo dobrej odporności na działanie światła. Bez użycia tiomocznika etylenowego tkanina zabarwia się tylko słabo. W ten sam sposób można też barwić za pomocą 3% kwasu 3 - oksychinof talonosulfonowego lub 6% Alizarindirecktblau A, przy czym kąpiel farbiarska również wyczerpuje się w wysokim stopniu. W razie potrzeby całkowite wyczerpanie kąpieli może być dokonane za pomocą dodatku chlorku amonowego lub siarczanu sodu.

Tkanina surowa, zawierająca chloroocetan wielowinylowy, pod względem swego zachowania ogólnego i farbiarskiego praktycznie biorąc nie różni się od podobnej tkaniny z czystej acetylcelulozy. Także i jej chemiczna stabilizacja jest dobra. Można więc postępować dowolnie, to jest barwić tkaninę, zawierającą chloroocetan wielowinylowy, w sposób stosowany zwykle przy barwieniu sztucznego jedwabiu octanowego lub też zależnie od potrzeby barwić ją w obecności jednego z wymienionych środków aminujących za pomocą barwników, na ogół nieużytecznych do tego celu, albo też pokrywać drukiem. Ta zdolność tkaniny przystosowywania się do zmien-

nych wymagań stanowi poważną jej zaletę.

Przykład X. Podobną tkaninę jak w przykładzie IX ze sztucznego jedwabiu octanowego, zawierającą zamiast chloroocetanu wielowinylowego 12,5% mieszaniny polimerów, częściowo, zwłaszcza w grupie winylooctanowej, zmydlonej i składającej się z 1 mola winyloocetanu i 4 moli winylochloroocetanu, barwi się za pomocą 4% Orange II w ciągu jednej godziny w temperaturze 75°C w obecności 10% pirydyny o punkcie wrzenia 125 — 150°. Kąpiel wyczerpuje się w wysokim stopniu. Osiąga się wyraźne czerwono-pomarańczowe zabarwienie. Taki sam wynik osiąga się, gdy zamiast pirydyny stosuje się tiomocznik etylenowy.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania włókien jedwabiu sztucznego i innych wyrobów ukształtowanych z koloidów, rozpuszczających się w rozpuszczalnikach organicznych i posiadających zwiększone powinowactwo do barwników, znamienny tym, że do mas, poddawanych przeróbce, dodaje się syntetycznych produktów o dużej częsteczce lub ich mieszanin, zawierających łatwo reagujący chlorowec, grupy alkylenooksydowe, grupy estrowe kwasu siarkowego lub sulfonowego, po czym wyroby wytworzone z tych mas obrabia się podczas kształtowania lub po nim aminami, pochodnymi aminowymi albo innymi związkami, mogącymi przez przyłączenie tworzyć grupy zasadowe.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że do roztworów lub mieszanin, zwłaszcza takich, które zawierają materiały, zawierające chlorowec, dodaje się związków o małej częsteczce, zawierających zdolny do reakcji pierścień tlenku etylenu.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że wytworzone wyroby nasy-

ca się słabo lotnymi lub wcale nielotnymi aminami, pochodnymi aminowymi lub innymi związkami, mogącymi przez przyłączenie tworzyć grupy zasadowe, przy czym w razie potrzeby przemianę prowadzi się w dalszym ciągu lub zakończy przez następu-

jące po tym odparowywanie lub ogrzewanie.

Aceta G. m. b. H.

Zastępca: Inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.