



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

265924

(11) (B1)

(13)

(51) Int. Cl.⁴

D 06 M 13/50

(22) Přihlášeno 18 02 87

(21) PV 1043-87.G

(40) Zveřejněno 14 03 89

(45) Vydáno 13 04 90

(75)

Autor vynálezu

LOCHMANN LUBOMÍR ing. CSc., KUBÁNEK VLADIMÍR prof. ing. CSc., PRAHA,
KOZEL TOMÁŠ ing., ČESKÁ TŘEBOVÁ, MIKLAS ZDENĚK ing., LUŽE

(54) Způsob modifikace polyesterů

(57) Řešení se týká způsobu modifikace polyesterů zejména ve formě vláken nebo fólií. Podstata způsobu modifikace polyesterů, zejména ve formě vláken nebo fólií, za účelem jejich hydrofilizace, zlepšení barvitelnosti a snížení žmolkování spočívá v tom, že se na tyto polymery působí činidlem obsahujícím jako účinnou látku alkoxidy lithia, sodíku anebo draslíku, odvozené od alkoholu obsahujícího 1 až 15 atomů uhlíku v přítomnosti solvatující přísady vybrané ze skupiny látek zahrnující monoethery s až 10 atomy uhlíku anebo oligoethery s až 20 atomy uhlíku, amidy anorganických anebo organických kyselin, organické dialkylsulfoxidy s 1 až 3 atomy uhlíku v jedné alkylskupině, mono- anebo oligoaminy primární, sekundární anebo terciární obsahující 1 až 5 atomů uhlíku v jedné molekule, případně v přítomnosti alkoholů struktury buď stejné jako v alkoxidu anebo odlišné, popřípadně v přítomnosti organických rozpouštědel vybraných ze skupiny uhlovodíků aromatických anebo alifatických, případně v přítomnosti směsi těchto látek, za definovaných podmínek, které jsou dány vzájemným vztahem podmínek působení: teploty při níž se působí činidlem na polymer v rozmezí 20 až 120 °C, koncentrace účinných složek v činidle, ležící v rozmezí 0,1 až 99 % směsi alkalického alkoxidu alkoholu a solvatující přísady, doby působení činidla na polymer v rozmezí 0,01 až 120 min a hmotnostního poměru aplikovaného činidla ku upravovanému polymeru ležícího v rozmezí hodnot 0,001 až 6. Způsob modifikace je také možné provést nepřetržitým způsobem při němž je činidlo a polymer ve vzájemném rovnoměrném anebo definovaném pohybu při dodržování určených podmínek při působení činidla, umožňujícím i případnou neutralizaci a odstraňování zbytků činidla po skončeném působení na polymer. Tento způsob je obzvláště vhodný pro průmyslové využití. Upravené výrobky vykazují velmi dobrou barvitost některými syntetickými barvivy a vykazují zlepšení i jiných užitečných vlastností.

Vynález se týká způsobu modifikace polyesterů zejména ve formě vláken nebo fólií za účelem hydrofilizace, zlepšení barvitelnosti, snížení žmolování a případně získání dalších vlastností zlepšujících užitečnou hodnotu polyesterů.

Polyestery vykazují řadu cenných vlastností. Jejich relativně vysoká chemická inertnost je ale příčinou různých obtíží při dalším zpracování těchto polymerů, především jejich povrchových úprav jako je barvení. Proto byly již dříve vyvinuty postupy pro úpravu těchto polymerů za účelem odstranění uvedených obtíží, například porušením lineární struktury poly(ethylen-glykoltereftalátu) náhradou cca 5 až 15 % kyseliny tereftalátové za kyselinu isoftalátovou popřípadě použitím 1 až 5 % natriumsulfoisoftalátové nebo natriumsulfotereftalátové kyseliny namísto stejných množství kyseliny tereftalátové. Tím se zajistí jednak vyšší difuze disperzních barviv do struktury vlákna, jednak možnost použití skupiny basických barviv pro barvení poly(ethylen-glykoltereftalátových) (PET) vláken. Tyto postupy vykazují ale určité nevýhody jako je nižší pevnost poly(ethylen-glykoltereftalátových) vláken daná porušením linearit řetězců, nižší stálost v oděru, vyšší srážlivost a nižší intenzita vybarvení. V konečných výrobcích se použití takto modifikovaných vláken projevuje nižšími užitečnými vlastnostmi jako je životnost textilních výrobků, zvýšená mačkovatost a nižší odolnost proti vyšším teplotám.

Nyní bylo zjištěno, že činidlo založené na bázi roztoku alkalických alkoxidů v solvatajících rozpouštědlech umožňuje snadnou modifikaci uvedených polymerů, zejména na jejich povrchu. Předpokládaný mechanismus působení činidla je založen na reesterifikační reakci alkoholických alkoxidů, které se nacházejí v obzvláště reaktivní formě vzhledem k přítomnosti ostatních složek činidla. Tyto alkoxidy štěpí esterové vazby na povrchu polyesteru a substituují tam alkoxylovou skupinu z alkoxidu.

Podstata způsobu modifikace polyesterů, zejména ve formě vláken nebo fólií, za účelem hydrofilizace, zlepšení barvitelnosti a snížení žmolování, spočívá v tom, že se na tyto polymery působí činidlem obsahujícím jako účinnou látku alkoxidy lithia, sodíku nebo draslíku, odvozené od alkoholu obsahujícího 1 až 15 atomů uhlíku v přítomnosti solvatující přísady vybrané ze skupiny látek zahrnující monoethery s až 10 atomy uhlíku nebo oligoethery s až 20 atomy uhlíku, amidy anorganických nebo organických kyselin, organické dialkylsulfoxydy s 1 až 3 atomy uhlíku v jedné alkylskupině, mono- nebo oligoaminy primární, sekundární nebo terciární obsahující 1 až 5 atomů uhlíku v jedné molekule, případně v přítomnosti alkoholů struktury buď stejné jako v alkoxidu anebo odlišné, případně v přítomnosti organických rozpouštědel vybraných ze skupiny uhlovodíků aromatických nebo alifatických, případně v přítomnosti směsi těchto látek, za definovaných podmínek, které jsou dány vzájemným vztahem podmínek, působení: teploty při níž se působí činidlem na polymer v rozmezí 20 až 120 °C, koncentrace účinných složek v činidle, ležící v mezích 0,1 až 99 % směsi alkalického alkoxidu alkoholu a solvatující přísady, doby působení činidla na polymer v rozmezí 0,01 až 120 min a hmotnostního poměru aplikovaného činidla ku upravovanému polymeru ležícího v rozmezí hodnot 0,001 až 6.

Působení činidla za uvedených podmínek přináší řadu výhod při modifikaci povrchu polymerů, jako je vyšší stupeň modifikace, tj. vyšší koncentrace nově vytvořených skupin v molekule polymeru, výhodnější poměr stupně modifikace k celkovému úbytku polymeru, nižší spotřeba činidla a jeho vyšší využití. Vhodná kombinace podmínek v uvedených mezích představuje výhodný způsob provedení úpravy povrchu polymerů ve srovnání s podmínkami, které nebyly radionálně vybrány podle přihlášky vynálezu.

Způsob modifikace polymerů obsahujících esterové skupiny lze podle vynálezu provádět také tak, že se na polymer působí činidlem při teplotách lišících se o ± 20 °C od teploty varu nejtěkavější složky činidla. Také je možné v průběhu působení činidla jeho jednu nebo více složek odstraňovat odpařením. Těmito způsoby se dosáhne jednak lepšího účinku činidla a jednak je možné některé složky činidla regenerovat.

Způsob modifikace lze podle vynálezu provádět působením činidla na polymer v atmosféře inertního plynu, například dusíku nebo argonu, a to buď proudicí nebo statické. Inertní atmosféra jednak chrání účinné složky činidla před rozložením působením kyslíku a vody a jednak napomáhá odstraňování par těkavých složek činidla.

Dále je také možná nanášení a/nebo působení činidla na polymer provést nepřetržitým způsobem při němž je činidlo a polymer ve vzájemně rovnoměrném a/nebo definovaném pohybu při dodržování určených podmínek při působení činidla, umožňujícím i případnou neutralizaci a odstraňování zbytků činidla po skončeném působení na polymer. Tento způsob je obzvláště vhodný pro průmyslové využití vynálezu, neboť umožňuje automatizovaný provoz modifikace, rovnoměrné působení činidla a zajišťuje vysokou efektivitu zařízení. Výrobky upravené postupem podle vynálezu vykazují mnohem příznivější vlastnosti jako je například velmi dobrá barvitelnost některými syntetickými barvivy. Výsledek působení činidla na polymer, tj. změna vlastností polymeru, dosahuje však optimální hodnoty za určitých podmínek, které jsou dány vzájemným vztahem podmínek uvedených v předmětu vynálezu.

Vynález je dále objasněn příklady aniž se na ně omezuje.

P ř í k l a d 1

Tkanina ze 100% polyesterových vláken typ Diolen se protahovala lázní obsahující činidlo o složení: 4,8 % dimethylaminoethoxidu sodného, 4,4 % dimethylaminoethanolu, 26,3 diemthylsulfoxidu a 65,5 methyl terc-butyletheru % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost činidla, s následujícím odmačkem přebytečné lázně. Povrchová úprava tkaniny byla dokončena průtahem kanálem v době trvání 6 minut za teploty 50 °C pod inertní atmosférou, při čemž hmotnostní poměr aplikovaného činidla a upravované tkaniny byl roven 1. Výsledkem byla upravená tkanina barvitelná na hluboké odstíny.

P ř í k l a d 2

Na pleteninu ze 100% polyesterových vláken bylo na válcovém tiskařském stroji vzorovým válcem nanášeno činidlo ve složení: 7,9 % dimethylaminoethoxidu sodného, 7,1 % dimethylaminoethanolu, 32,4 % dimethylsulfoxidu a 52,6 methyl terc-butyletheru % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost činidla. Vzor přenesený z válce na tkaninu se nechal uzrát po dobu 1 minuty při 60 °C, hmotnostní poměr činidlo/pletanina byl roven 0,2. Vzor byl patrný již v režném stavu a i takto lze pleteninu použít. Popřípadě je možné potisknuté části vybarvit systémem jednoláznového barvení kyselými barvivy.

P ř í k l a d 3

Úprava tkaniny se prováděla v tunelu vyhříváném na 100 °C za použití činidla stejného složení jako v příkladu 1. Přitom se postupovalo tak, že činidlo bylo vytlačováno širokou tryskou konstantní rychlostí tak, aby hmotnostní poměr činidla a tkaniny činil 0,3, přičemž se pás tkaniny pohyboval rovněž konstantní rychlostí v tunelu. Rychlost posunu tkaniny a délka tunelu byly sladěny tak, aby doba pobytu pásu v tunelu byla 0,1 min. Tunel byl plynotěsně uzavřen a byl jím prováděn proud inertního plynu (dusík, argon), který jednak udržoval inertní atmosféru v tunelu a jednak odváděl páry rozpouštědla vypařené z činidla. Tímto způsobem se činidlo na tkanině zhustilo. Po opuštění vyhříváného tunelu procházel pás tkaniny neutralizační komorou, ve které na něj působil silný proud vlhkého vzduchu při teplotách nad 120 °C. V neutralizační komoře se rozložily zbytky činidla a těkavé sploďiny byly odvedeny k případné regeneraci složek. Textilní pás získaný tímto způsobem má alkalickou reakci a je nutné jej vyprat vodou před barvením.

P ř í k l a d 4

Postupuje se tak jako v příkladu 2 jen s tím rozdílem, že na polyesterovou tkaninu

je nanášeno činidlo ve složení: 4,8 g (13,8 % hmot.) dimethylaminoethoxidu sodného, 4,0 g (11,5 % hmot.) dimethylaminoethanolu, 25 g (71,8 % hmot.) dimethylsulfoxidu a 1,0 g (2,9 % hmot.) methylterc-butyletheru. Činidlo na tkanině (hmotnostní poměr 0,05) bylo ponecháno působit v inertní atmosféře po dobu 0,3 min při teplotě 100 °C. Zbytky činidla byly odstraněny promytím a tkanina byla použita pro vybarvení.

P ř í k l a d 5

Postupovalo se tak jako v příkladu 3 s použitím stejného činidla, jen s tím rozdílem, že teplota v tunelu byla 30 °C a doba pobytu v tunelu 100 min při hmotnostním poměru činidla a tkaniny rovném 1.

P ř í k l a d 6

Postupovalo se tak jako v příkladu 3 jen s tím rozdílem, že na polyesterovou tkaninu bylo aplikováno činidlo o složení: 0,50 g (0,46 % hmot.) terc-amyloxidu draselného, 2,0 g (1,84 % hmot.) dimethylsulfoxidu, 40,0 g (37,2 % hmot.) methylterc-butyletheru a 65 g (60,5 % hmot.) toluenu při teplotě v tunelu 70 °C, době pobytu v tunelu 6 min a hmotnostním poměru činidla a tkaniny rovném 5. Po vyprání tkaniny vodou bylo překročeno k jejímu barvení.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob modifikace polyesterů, zejména ve formě vláken nebo fólií, za účelem jejich hydrofilizace, zlepšení barvitelnosti a snížení žmolkování vyznačený tím, že se na tyto polymery působí činidlem obsahujícím jako účinnou látkou alkoxidy lithia, sodíku anebo draslíku, odvzené od alkoholu obsahujícího 1 až 15 atomů uhlíku v přítomnosti solvatující přísady vybrané ze skupiny látek zahrnující monoethery s až 10 atomy uhlíku anebo oligoethery s až 20 atomy uhlíku, amidy anorganických anebo organických kyselin, organické dialkylsulfoxidy s 1 až 3 atomy uhlíku v jedné alkylskupině, mono- a/nebo oligoaminy primární, sekundární a/nebo terciární obsahující 1 až 5 atomů uhlíku v jedné molekule, případně v přítomnosti alkoholů struktury buď stejné jako v alkoxidu a/nebo odlišné, případně v přítomnosti organických rozpouštědel vybraných ze skupiny uhlovodíků aromatických a/nebo alifatických, případně v přítomnosti směsi těchto látek, za definovaných podmínek, které jsou dány vzájemným vztahem podmínek působení: teploty při níž se působí činidlem na polymer v rozmezí 20 až 120 °C, koncentrace účinných složek v činidle, ležící v mezích 0,1 až 99 % směsi alkalického alkoxidu alkoholu a solvatující přísady, doby působení činidla na polymer v rozmezí 0,01 až 120 min a hmotnostního poměru aplikovaného činidla ku upravovanému polymeru ležícího v rozmezí hodnot 0,001 až 6.

2. Způsob modifikace podle bodu 1 vyznačený tím, že činidlo působí na polymer při teplotách lišících se o ± 20 °C od teploty varu nejtěžavější složky činidla.

3. Způsob modifikace podle bodu 1 vyznačený tím, že v průběhu působení činidla se jeho jedna a/nebo více složek odstraňuje odpařením.

4. Způsob modifikace podle bodu 1 vyznačený tím, že činidlo působí na polymer v atmosféře inertního plynu jako je dusík a/nebo argon a to buď proudící a/nebo statické.

5. Způsob modifikace podle bodu 1 vyznačený tím, že nanášení a/nebo působení činidla na polymer je prováděno nepřetržitým způsobem při němž je činidlo a polymer ve vzájemném rovnoměrném a/nebo definovaném pohybu čehož se dosáhne dávkováním činidla vhodnou tryskou

a definovanou rychlostí na pás pohybující se rovněž definovanou rychlostí, při dodržování určených podmínek při působení činidla, například v utěsněném tunelu, umožňujícím i případnou neutralizaci a odstraňování zbytků činidla po skončeném působení na polymer.