



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

214768
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 08 G 63/46

(22) Přihlášeno 13 02 73
(21) (PV 921-78)
(32) (31) (33) Právo přednosti od 15 02 77
(20278 A/77) Itálie
(40) Zveřejněno 15 09 81
(45) Vydáno 15 09 84

(72)
Autor vynálezu CIAPERONI ALDEMARO, BOLLATE, QUAGLIA GIUSEPPE, S. GIORGIO SU
LEGNANO, DALL'ASTA GINO, MILÁN (Itálie)
(73)
Majitel patentu SNIA VISCOSA, SOCIETÀ NAZIONALE INDUSTRIA APPLICAZIONI
VISCOSA S. p. A., MILÁN (Itálie)

(54) Způsob přípravy kopolyesterových pryskyřic

1

2

Příprava kopolyesterových pryskyřic probíhá podle vynálezu v přítomnosti polykondenzačního katalyzátoru, kterým je kysličník antimonitý nebo kysličník germaničitý, přičemž se polykondenzuje sloučenina typu dikarboxylové arylové kyseliny, nasycený alifatický diol, který obsahuje 2 až 6 atomů uhlíku, tetrabromovaný diol, sulfonovaná sloučenina a popřípadě derivát fosforu, který je přítomen v množství až do 1 % hmotnostního. Polykondenzace se provádí dokud hodnota vnitřní viskozity výsledné směsi nedosáhne 0,3 až 0,6 dl/g, měřeno při 20 °C ve směsi fenolu a tetrachlorethanu v hmotnostním poměru 60/40.

Získané kopolyesterové pryskyřice jsou vhodné k přípravě tvarovaných předmětů, a zvláště k přípravě vláken, které jsou vysoce tepelně stálé, mají samozhášecí vlastnosti a/nebo jsou nehořlavé.

Vynález se týká způsobu přípravy kopolyesterových směsí, které odolávají šíření ohně, a které jsou samozhášecí a tepelně stálé, přičemž se tyto látky hodí k přípravě nehořlavých tvarovaných výrobků, a zvláště k přípravě textilních vláken. Příprava těchto pryskyřic se provádí kopolykondenzací za přítomnosti polykondenzačního katalyzátoru, vybraného ze skupiny zahrnující kysličník antimonitý a kysličník germaničitý.

Způsob přípravy tvarovaných výrobků z kopolymerů, a zvláště způsob přípravy vláken, které odolávají šíření ohně a/nebo které jsou samozhášecí, je z dosavadního stavu techniky dostatečně dobře znám. V tomto směru je možno uvést tři způsoby přípravy tvarovaných výrobků, které jsou nehořlavé, a/nebo které jsou samozhášecí:

a) přidávání přídavných látek do kopolyesterových směsí ve vytlačovací fázi, přičemž pomocí těchto přídavných látek se dosáhne výše uvedených vlastností,

b) použití komonomerů při polymeraci, přičemž tyto komonomery udělují výslednému produktu výše uvedené vlastnosti,

c) aplikace hotového produktu, obsahujícího přídavné látky pomocí kterých je možno dosáhnout výše uvedených vlastností, na předem vytvarované výrobky.

Uvedené postupy a) a b) jsou mnohem více používány než postup c) v případě výroby nehořlavých a samozhášecích kopolyesterových vláken, neboť použití hotového produktu znamená velmi dobře známé nevýhody spočívající v tom, že hotový produkt je všeobecně tepelně nestálý a postupně dochází, v případě použití ve formě textilních výrobků, při omývání k jeho odstranění, čímž mají textilní výrobky připravované tímto způsobem pouze horší jakost. Z tohoto výše uvedeného důvodu se průmyslová výroba orientuje při výrobě samozhášecích tvarovaných výrobků, zejména při výrobě textilních vláken, na takovou metodu přípravy polyesterových pryskyřic, při které se používají směsi, které samy o sobě obsahují jedno nebo více samozhášecích činidel.

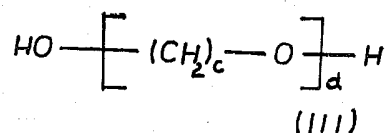
Podle uvedeného vynálezu byl zcela ne-

očekávaně nalezen nový způsob přípravy tepelně stálých kopolyesterových pryskyřic, které jsou odolné k šíření ohně, a které jsou samozhášecí, přičemž tyto směsi obsahují kromě atomů bromu (což je velmi dobře známé činidlo, kterým je možno ve výsledné směsi dosáhnout samozhášecích vlastností) i atomy síry, které zcela neočekávatelně podporují tyto uvedené vlastnosti a vyvolávají synergický účinek. Dále je třeba uvést, že kopolyestery podle uvedeného vynálezu mají významnou výhodu v tom, že je možno je barvit, například i bazickými barvicími prostředky, což nebylo možno v případě samozhášecích polyesterových směsí podle dosavadního stavu techniky.

Podstata způsobu přípravy kopolyesterových pryskyřic, vhodných k přípravě tvarovaných předmětů, a zvláště k přípravě vláken, které jsou vysoce tepelně stálé, mají samozhášecí vlastnosti a/nebo jsou nehořlavé, kopolykondenzací za přítomnosti polykondenzačního katalyzátoru vybraného ze skupiny zahrnující kysličník antimonitý a kysličník germaničitý, spočívá podle uvedeného vynálezu v tom, že se polykondenzuje:

A — sloučenina typu dikarboxylové aryllové kyseliny vybrané ze skupiny zahrnující kyselinu tereftalovou, kyselinu izotereftalovou a kyselinu ortotereftalovou nebo jejich diestery,

B — nasycený alifatický diol, který obsahuje 2 až 6 atomů uhlíku, zvláště nasycený alifatický diol obecného vzorce III:

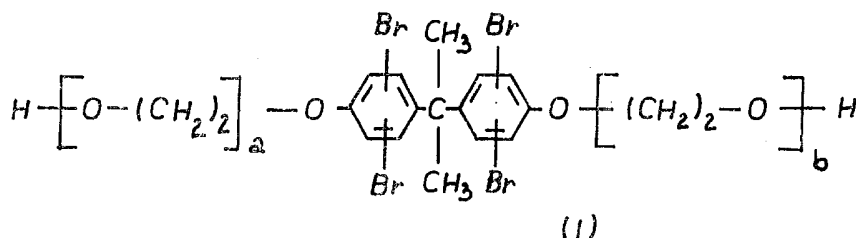


ve kterém znamená

c celé číslo od 2 do 4, a

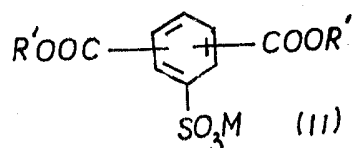
d je 1 nebo 2,

C — tetrabromovaný diol obecného vzorce I:



ve kterém znamená

a a b nezávisle na sobě číslo 1 nebo 2,
D — sulfonovaná sloučenina obecného
vzorce II:



ve kterém znamená

R' substituent, vybraný ze skupiny zahrnující vodík, alkylové skupiny obsahující 1 až 3 atomy uhlíku, a oxyalkylové skupiny obsahující 2 nebo 3 atomy uhlíku, přičemž uvedenými alkylovými skupinami jsou methyl, ethyl nebo propyl a uvedenými oxyalkylovými skupinami jsou oxyethylová nebo oxypropylová skupina, a

M je atom alkalického kovu, a popřípadě

E — derivát fosforu, přítomný v množství pohybujícím se v rozmezí od 0 do 1 % hmotnostního, přičemž uvedený derivát se vybere ze skupiny zahrnující kyselinu fosforitou a kyselinu fosforečnou, soli těchto kyselin a jejich alifatické nebo aromatické estery, jako komplexotvorné a stabilizační činidlo, přičemž uvedená polykondenzace se provádí s následujícími molárními poměry jednotlivých složek: jeden mol složky A, 1 až 2,5 molu složky B, od 0,001 do 0,1 molu bromovaného diolu uvedeného jako složka C a od 0,005 do 0,07 molu sulfonovaného derivátu uvedeného jako složka D, a uvedená polykondenzace se provádí dokud vnitřní viskozita výsledné směsi nedosáhne hodnoty v rozmezí od 0,3 do 0,6 dl/g (měřeno při teplotě 20 °C ve směsi fenolu a tetrachlorethanu v hmotnostním poměru 60/40).

Ve výhodném provedení podle uvedeného vynálezu je alkalickým kovem sodík nebo draslík a substituentem R' ve sloučenině D je CH₃ nebo CH₂CH₂OH. Rovněž je výhodné jestliže uvedenou dikarboxylovou kyselinou je kyselina tereftalová a nasyceným alifatickým diolem je sloučenina vybraná ze skupiny zahrnující ethylenglykol a butylenglykol.

Pokud se týče provádění výše uvedené reakce potom je výhodné, jestliže se uvedená polykondenzace provádí dokud vnitřní viskozita není přinejmenším 0,40 dl/g (měřeno při teplotě 20 °C ve směsi fenolu a tetrachlorethanu v hmotnostním poměru 60/40).

Pokud se týče jednotlivých složek potom je možno souhrnně uvést, že podle uvedeného vynálezu se:

— jako složka A použije kyselina tereftalová nebo její methyldiester,

— ve sloučenině obecného vzorce (I) znamená a a b číslo 1,

— ve sloučenině obecného vzorce (II) zna-

mená M sodík nebo draslík, a R' je CH₃ nebo CH₂CH₂OH, jak již bylo uvedeno, a

— ve sloučenině obecného vzorce (III) znamená c číslo 2 a d je číslo 1.

Podle uvedeného vynálezu se postup provádí tak, že výše uvedené sloučeniny označené jako A, B, C a D se kopolymerují ve výhodném provedení v přítomnosti složky E a v přítomnosti katalyzátoru, vybraného například ze skupiny kysličník antimonitý a kysličník germaničitý, za podmínek obvyklých pro tento typ kopolymerace.

Výše uvedená kopolykondenzace se provádí tak dlouho, dokud se nedosáhne předem stanovené hodnoty viskozity. Všeobecně je možno uvést, že se reakce zastaví v okamžiku, kdy vnitřní viskozita výsledné směsi se pohybuje v rozmezí od 0,3 do 0,6 dl/g (měřeno ve směsi fenolu a tetrachlorethanu v hmotnostním poměru 60/40 při teplotě 20 °C). Ve výhodném provedení postupu podle uvedeného vynálezu se používá následujících molárních poměrů:

1 mol složky A, s výhodou dimethylesteru kyseliny tereftalové,

1 až 2,5 molů složky B, s výhodou ethylenglykolu, 0,001 až 0,1 molu tetrabromovaného produktu obecného vzorce (I)', a

0,005 až 0,07 molů sulfonovaného derivátu obecného vzorce (II).

V případě, kdy se používá derivát fosforu, potom jeho množství nepřevyšuje 1 % hmotnostní z celkového množství, a polykondenzační katalyzátory jsou přítomny v množství, které se obvykle používá pro tento typ reakce.

Postupem podle uvedeného vynálezu se připraví kopolyesterová směs, vhodná k přípravě tvarovaných výrobků, a zvláště vhodná k přípravě vláken, která je tepelně stálá a dále samozhášecí a/nebo odolává šíření ohně.

Kopolyesterová pryskyřice připravená postupem podle uvedeného vynálezu je tvořena nahodilým spojením radikálů složek A, B, C, D a E (v případě, že je tato složka přítomna), ve výhodném provedení podle uvedeného vynálezu jsou tyto složky přítomny v množství uvedeném výše. Konkrétně je možno uvést, že tímto kopolymerem je kopolymer, jehož molekula je tvořena nahodilým spojením radikálů arylové dikarboxylové kyseliny, ve výhodném provedení radikálů kyseliny tereftalové, radikálu nasyceného alifatického diolu, ve výhodném provedení radikálu ethylenglykolu nebo butylenglykolu, radikálu tetrabromovaného diolu obecného vzorce (I), který byl uveden výše, a radikálu sulfonované sloučeniny obecného vzorce (II), který byl rovněž uveden výše, přinejmenším uvedené radikály tvoří alespoň 99 % hmotnostních molekul a zbývající podíl, jestliže je nějaký, tvoří radikály derivátů fosforu, které jsou vybrány z uvedených možností.

V tomto bodě je třeba poznamenat, že při provádění postupu podle uvedeného vyná-

lezu je možno v zásadě použít více než jedné z výše uvedených složek A, B, C, D a E a odpovídajícím způsobem může molekula výsledného kopolyesteru obsahovat více než jeden radikál z výše uvedených složek v nahodilém spojení.

Vnitřní viskozita uvedených kopolyesterových pryskyřic podle uvedeného vynálezu dosahuje hodnoty pohybující se v rozmezí od 0,3 do 0,6 dl/g v průběhu provádění kopolykondenzace, jak již bylo výše uvedeno, přičemž ovšem hodnota vnitřní viskozity není ve výhodném provedení postupu podle uvedeného vynálezu nižší než 0,4 dl/g, jak již bylo uvedeno výše, a ještě výhodněji není nižší než 0,45 dl/g, měřeno způsobem uvedeným výše. Směs připravená postupem podle uvedeného vynálezu si udržuje tuto viskozitu dokud se nepřevěde na vytvarovaný výrobek, a zvláště na vlákno, ovšem v průběhu tohoto přechodu se může výše uvedená hodnota vnitřní viskozity poněkud snížit. Přestože je výhodné, jestliže hodnota vnitřní viskozity pryskyřice připravované podle postupu podle uvedeného vynálezu je velmi blízká hodnotě vnitřní viskozity původní směsi ve formě prášku, štěpin nebo jiných částíček, může být tato viskozita dokonce podstatně snížena, ovšem nesmí být nižší než s výhodou 0,35 dl/g a ještě výhodněji nesmí být nižší než 0,4 dl/g, měřeno rovněž uvedeným způsobem.

Obsah elementárního bromu a síry v pryskyřici připravené postupem podle uvedeného vynálezu se může pohybovat v rozmezí od 0,1 do 12 % hmotnostních a od 0,05 do 1 % hmotnostního, vztaženo na celkovou hmotnost pryskyřice, přičemž obsah derivátu fosforu, v případě, že jsou tyto deriváty přítomny nepřevyšuje 1 % hmotnostní výše uvedeného směsi.

Současné použití sloučenin obecného vzorce (I) a obecného vzorce (II) přispívá nejenom k tomu, že výsledná kopolyesterová pryskyřice má zlepšené vlastnosti pokud se týče samozhášecí schopnosti a dále je nehořlavá, ale toto použití má rovněž značný vliv i na tepelnou stálost výrobku. Zlepšené samozhášecí vlastnosti jsou evidentní ze srovnávacích výsledků, získaných při provádění vertikálního testu podle normy USA č. DOC FF 3—71, přičemž tento test byl provádění vertikálního testu podle normy USA zu na jedné straně a s běžným polyethylentereftalátem na straně druhé.

Další empirický test, který je velmi důležitý při zjišťování synergického účinku bromu a síry, spočívá ve stanovení počtu zážehů, kterých je třeba k úplnému spálení pletiva, vytvořeného ze 100 spletených vláken, které má délku 50 cm, přičemž čím je větší počet nutných zážehů, tím je větší odolnost k hoření.

V neposlední řadě je výhodou kopolyesterů podle uvedeného vynálezu to, že mohou být barveny pomocí bazických barvi-

cích činidel, což nebylo možné v případě samozhášecích polyesterů podle dosavadního stavu techniky.

Z polyesterových pryskyřic podle uvedeného vynálezu je možno získat vytvarované výrobky a zvláště vlákna, a textilní výrobky.

V dalším budou uvedeny příklady praktického provedení postupu podle uvedeného vynálezu, přičemž tyto příklady podstatu vynálezu nijak neomezují. Všechny uvedené díly jsou hmotnostní pokud nebude uvedeno jinak.

Vnitřní viskozita je v následujících příkladech označována symbolem $[\eta]$ a je vyjádřena hodnotou dl/g, přičemž hodnota je zjišťována při teplotě 20 °C po rozpuštění kopolyesteru ve směsi fenolu a tetrachloroethanu v hmotnostním poměru 60/40.

Příklad 1

Příprava kopolyesteru z dimethyltereftalátu, ethylenglykolu, 2,2-bis[3,3-dibrom-4(2-hydroxyethoxy)fenyl]propanu a monosodné soli dimethylesteru kyseliny 1-sulfobenzen-3,5-dikarboxylové, který obsahuje brom a síru v množství 5 %, resp. 0,35 % hmotnostních.

Podle tohoto příkladu se postupuje tak, že do autoklávu, který je vybaven míchadlem, a který je uzpůsoben k esterové výměnné reakce za účelem přípravy polyethylentereftalátu z dimethyltereftalátu a ethylenglykolu, se přivádí při teplotě 150 °C a v proudě dusíku 150 dílů dimethyltereftalátu, 105 dílů ethylenglykolu, 16,76 dílů 2,2-bis[3,3-dibrom-4(2-hydroxyethoxy)fenyl]propan (molární poměr 3,4 % vzhledem k dimethyltereftalátu), 5,3 dílů dimethylesteru kyseliny 1-sulfobenzen-3,5-dikarboxylové (molární poměr 2,3 % vzhledem k dimethyltereftalátu), 0,112 dílů octanu mangnatého, 0,6 dílů kysličníku titaničitého a 0,019 dílů octanu draselného. Po přivedení těchto uvedených látek do autoklávu se v tomto autoklávu vytvoří atmosféra dusíku. Celkový obsah autoklávu se potom zahřívá za míchání na teplotu 220 °C, přičemž této teploty je dosaženo během 185 minut. Během tohoto intervalu se oddestiluje 47,9 dílů methylalkoholu (96 % teoretické hodnoty). Tato směs, získaná esterovou výměnnou reakcí, se potom přemístí do polykondenzačního autoklávu, do kterého se současně přidá 0,06 dílů kysličníku antimonitého a 0,046 dílů dihydrofosforečnanu sodného, což se provádí za míchání a při teplotě 245 °C. Potom se v tomto autoklávu vytvoří vakuum, které se postupně zvětšuje po dobu 45 minut, a během této časové periody se odstraní přebytek ethylenglykolu. V okamžiku, kdy zbytkový tlak v autoklávu dosahuje hodnoty pohybující se v rozmezí od 4 kPa do 6,7 kPa se přidá do tohoto autoklávu 0,031 dílů kyseliny fosforité, která je dispergo-

vána v malém množství ethylenglykolu. Po pěti až šestihodinovém míchání při teplotě 265 °C a tlaku 26,6 Pa se kopolyesterová hmota, obsahující deriváty bromu a síry, vytlačuje v průběhu 30 až 40 minut.

Takto získaný kopolymer má následující charakteristiky:

$[\eta] = 0,49 \text{ dl/g}$,
 kyselé skupiny = 41 ekvivalentů/tunu,
 obsah diethylenglykolu = 2,2 % molárních,
 nalezený obsah bromu = 4,8 %,
 nalezený obsah síry = 0,35 %.

Příklad 2

Příprava kopolyesteru, který je popsán v příkladu 1, ovšem se stanoveným obsahem bromu a síry 3,5 %, resp. 0,3 %.

Podle tohoto provedení se do autoklávu, který je uveden v příkladu 1, vsadí následující složky:

150 dílů dimethyltereftalátu,
 105 dílů ethylenglykolu,
 11,3 dílů 2,2-bis[3,3-dibrom-4(2-hydroxyethoxy)fenyl]propanu (molární poměr vzhledem k dimethyltereftalátu je 2,3 %),
 4,5 dílu monosodné soli dimethylesteru kyseliny 1-sulfobenzen-3,5-dikarboxylové (molární poměr vzhledem k dimethyltereftalátu je 1,98 %),
 0,112 dílů octanu manganatého,
 0,6 dílů kysličníku titaničitého,
 0,019 dílů octanu draselného.

Esterová výměna a polykondenzační reakce se provádí stejným způsobem jak je to uvedeno v příkladu 1. Polymer, získaný postupem podle tohoto příkladu má následující charakteristiky:

$[\eta] = 0,52 \text{ dl/g}$,
 kyselé skupiny = 38 ekvivalentů/tunu,
 obsah diethylenglykolu = 2,5 % mol.,
 nalezený obsah bromu = 3,4 %,
 nalezený obsah síry = 0,31 %.

Příklad 3

Příprava kopolyesteru z kyseliny tereftalové, ethylenglykolu, 2,2-bis[3,3-dibrom-4(2-hydroxyethoxy)fenyl]propanu a monosodné soli 1-sulfobenzen-3,5-dikarboxylové kyseliny, jehož stanovený obsah bromu a síry je 6 %, resp. 0,34 %.

Podle tohoto příkladu se do autoklávu, který je popsán v příkladu 1, vsadí následující složky:

128 dílů kyseliny tereftalové,
 105 dílů ethylenglykolu,
 20,5 dílu bromovaného derivátu, který je uveden v příkladu 1 a 2 (molární poměr

vzhledem k tereftalové kyselině je 4,2 %), 60 dílů monosodné soli kyseliny 1-sulfobenzen-3,5-dikarboxylové (molární poměr vzhledem ke kyselině tereftalové je 2,4 %), 0,6 dílů kysličníku titaničitého.

Po přidání výše uvedených složek se teplota rychle zvýší na 200 °C, přičemž se směs míchá. Při této teplotě nastane esterová výměnná reakce za současného odstraňování vody. Poté co se oddělí 90 až 93 % teoretického množství vody, což se provede během 200 až 215 minut, se hmota převede do druhého autoklávu. Do tohoto autoklávu se rovněž přidají složky uvedené v příkladu 1 ve stejném uvedeném množství. Polykondenzační reakce se provede stejným způsobem jak je to uvedeno v příkladu 1. Polymer, získaný shora uvedeným postupem, má následující charakteristiky:

$[\eta] = 0,49 \text{ dl/g}$,
 kyselé skupiny = 45 ekvivalentů/tunu,
 obsah diethylenglykolu = 5,9 %,
 nalezený obsah síry = 0,34 %.

Příklad 4

Příprava tkaniny na záclony z polyesteru, který obsahuje brom a síru a provedení vertikálního testu na hořlavost DOC FF 3—71.

Podle tohoto příkladu se kopolyester, připravený postupem podle příkladu 1, navíjí po usušení ve formě spojitě příze o čísle 70 denier a o 24 vlákních. Teplota čela je 280 stupňů Celsia, navíjecí rychlost činí 680 metrů/minutu, a příze je protažena v poměru 1 : 3,75 (teplota nízkorychlostního tažného válce je 85 °C, teplota ohříváku, který je umístěn mezi uvedeným nízkorychlostním válcem a vysokorychlostním válcem, je 130 stupňů Celsia).

Charakteristiky získané příze jsou následující:

pevnost v tahu: 3,5 g/den,
 poměrné prodloužení: 22,3 %, USTER (index stejnoměrnosti číslo příze): 1,4,
 $[\eta] = 0,47 \text{ dl/g}$.

Z výše uvedené příze se připraví záclony „závojeového“ typu (800 zákrutů na metr), spředením na člunkovém tkalcovském stavu.

V dalším postupu se podrobí 5 testovacích vzorků výše uvedené záclonové tkaniny (hmotnost 65 g/m²) a 5 testovacích vzorků srovnávací tkaniny, připravené z běžného polyethyltereftalátu, která má stejnou hmotnost a stejné číslo, vertikálnímu testu DOC FF 3—71, který byl v tomto případě proveden za mnohem drsnějších podmínek vložením tří skleněných vláken do každého testovacího vzorku. Výsledky testů jsou uvedeny v následujících tabulkách (tabulky č.

1 a 2), přičemž je třeba poznamenat, že k tomu aby byl test splněn a výsledky byly vyhovující, vyžaduje se splnění následujících požadavků: doba po kterou vzorek hoří po odstranění zažehovacího ohně (která je označována jako „doba dodatečného hoření“ a bude v dalším textu označována jako

„TC“) nesmí být delší než 10 sekund pro každý vzorek, průměrná spálená délka (zde bude označována jako „LB“) pěti testovacích vzorků nesmí být větší než 17,8 cm, a žádný vzorek nesmí dosáhnout spálené délky 25,4 cm.

Tabulka 1

Záclonová tkanina z polyesteru se samozhášecími vlastnostmi a se schopností retardace hoření

Číslo testovaného vzorku	1	2	3	4	5
LB (cm)	11	12,5	11	11,5	10
doba dodatečného hoření (s)	0	4	4	0	0
průměrná doba dodatečného hoření (průměrná hodnota TC): 1,6 s					
průměrná hodnota LB: 11,2 cm					

Tabulka 2

Záclonová tkanina z běžného polyethylentereftalátu

Číslo testovaného vzorku	1	2	3	4	5
LB (cm)	25,4	10	22	19,5	19,5
TC (s)	42	0	18	16	18
průměrná hodnota TC: 17 s					
průměrná hodnota LB: 19,3 cm					

Z výše uvedených výsledků je zřejmé, že existuje zjevný rozdíl mezi výrobky se samozhášecími vlastnostmi, které byly připraveny podle uvedeného vynálezu, a mezi normálními běžnými výrobky. Z výše uvedeného plyne, že prvně jmenované výrobky jasně splňují standardní požadavky a druhé nikoliv. Záclonová tkanina, získaná z polyesteru se samozhášecími vlastnostmi, který má retardační schopnosti vzhledem k hoření, si i po 10 vypráních při teplotě 60 stupňů Celsia v pračce, kdy bylo k praní použito detergentů, uchovala svoje vlastnosti, to znamená schopnost odolávat hoření, což bylo zjišťováno výše uvedeným testem DOC FF 3—71, přičemž do vzorků byly vloženy tři skleněná vlákna. Výsledky ukazují, že účinek samozhášecích přídatných látek není ovlivňován praním, jako se to vyskytuje v případě, kdy se samozhášecí přídatné látky použijí u výrobků v konečné fázi. Po uvedeném vyprání se výrobky podrobily výše uvedenému testu, přičemž průměrná hodnota TC (dodatečná doba hoření) byla 0,2 sekundy a průměrná hodnota LB (spálená délka) byla 9,4 cm, čímž byly i v tomto případě splněny požadavky výše uvedeného testu. Dále uvedené výsledky ukazují, že samozhášecí vlastnosti produktů podle vynálezu nejsou ovlivněny obarvením záclonové tkaniny za pomoci disperzních nebo kationtových barvicích činidel. I v těchto případech byly splněny požadavky standardního testu DOC FF 3—71. 5 testovacích vzorků výše uvedené záclonové tkaniny, která byla obarvena kationtovým barvivem (použité barvivo bylo Ba-

sacril Blue GL), vykazovalo průměrnou hodnotu TC 2 sekundy a průměrná hodnota LB byla 11,3 cm. 5 testovacích vzorků stejné záclonové tkaniny, která byla obarvena disperzním barvivem (použitým barvivem byl Palanil Blu R) mělo průměrnou hodnotu TC 3 sekundy a průměrnou hodnotu LB 10,9 cm.

Dále uvedené výsledky ukazují, že požadavkům testu DOC FF 3—71 rovněž vyhovují testovací vzorky z tkaniny pro punčochy, která se připraví z tvarované příze, připravené z výše uvedené příze o číslo 70/24 z polyesteru podle příkladu 1. Tvarování bylo prováděno za následujících podmínek:

počet otáček vřetena/min	281 300
počet zákrutů/metr	3 409
teplota v tvrdicí peci	150 °C
typ vřetena	bigalet

Při provádění testu DOC FF 3—71 byly získány následující výsledky:

průměrná hodnota TC: 2,2 sekundy
průměrná hodnota LB: 8 cm.

Příklad 5

Provedení testu na hořlavost s testovacími vzorky, odpovídajícími kopolyesterové přízi, získané postupem podle příkladu 2.

Polymer, získaný postupem podle příkladu 2 se navine a prodlouží stejným způsobem jako je to popsáno v předcházejícím

příkladu. Vlákna mají následující charakteristiky:

pevnost v tahu: 4,1 g/den,
poměrné prodloužení: 19,2 %
číslo: 70/24.

Z tohoto materiálu se připraví tkanina na punčochy a 10 testovacích vzorků z této tkaniny se podrobí testu DOC FF 3—71 (se třemi skleněnými vlákny vloženými do každého testovacího vzorku). Při provádění testu se získají následující výsledky, které splňují standard:

průměrná hodnota TC: 0 sekund
průměrná hodnota LB: 12,3 cm.

Tyto výsledky ukazují, že i přes snížený obsah bromu a síry v tomto polyesteru jsou vlastnosti testovaných vzorků analogické jako v případě vzorků v příkladu 4.

Příklad 6

Tento příklad uvádí synergický účinek bromu a síry ve směsích, které projevují samozhášecí vlastnosti, a které mají retardační schopnost vzhledem k hoření, přičemž uvedenými směsmi jsou kopolyestery.

Test prováděný v tomto příkladu spočívá ve stanovení počtu zážehů, které jsou potřebné k úplnému spálení pletiva o délce 50 cm, které se připraví z vláken různých kopolyesterů včetně kopolyesteru podle uvedeného vynálezu a normálního běžně dostupného polyethyltereftalátu. Každé pletivo se připraví zkroucením 100 vláken o číslu 70/24 den (10 zákrutů na centimetr).

Podle tohoto testu byly testovány následující vzorky:

vzorek A: kopolyethyltereftalátová příze obsahující 0,35 % síry (odvozená od monosodné soli dimethylesteru kyseliny sulfo-benzen-1,3-dikarboxylové),

vzorek B: běžná polyethyltereftalátová příze,

vzorek C: příze z kopolyethyltereftalátu obsahující 5 % bromu (odvozená od bromované sloučeniny ve výše uvedeném textu označované jako složka C, ve které je a a b oba 1).

vzorek D: příze z kopolyethyltereftalátu, získaná postupem podle příkladu 1, která obsahuje 0,35 % síry a 5 % bromu.

Ještě před prováděním testu bylo pletivo umístěno v sušárně za účelem kondicionování, přičemž zde bylo ponecháno při teplotě 60 °C po dobu 15 hodin. Počet zážehů, potřebných k vyvolání hoření, je uveden v tabulce 3, přičemž konečná hodnota je průměrem 5 měření.

Tabulka 3

Vzorek	Počet zážehů
A	6
B	10
C	19
D	25

Jelikož je zřejmé, že přítomnost pouze sloučeniny síry (vzorek A) způsobuje, že vlastnosti polyesteru vzhledem k hoření jsou horší než u běžného polyethyltereftalátu (vzorek B), měl by být vzorek D, který obsahuje jak brom, tak síru méně odolný k hoření než vzorek C, který obsahuje pouze brom, to znamená, že vzorek D by měl vykazovat počet zážehů mezi 10 a 19, v případě, že by nebyl předpokládán synergický účinek mezi bromem a sírou. Skutečnost, že bylo zapotřebí 25 zážehů zcela neočekávatelně, potvrzuje, že současná přítomnost složek obsahujících brom a síru má za následek synergický účinek v případě, že je polyethyltereftalát modifikovaný podle uvedeného vynálezu, nebo výrobky z něho připravené, podroben hoření.

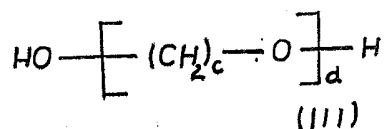
PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy kopolyesterových pryskyřic, vhodných k přípravě tvarovaných předmětů, a zvláště k přípravě vláken, které jsou vysoce tepelně stálé, mají samozhášecí vlastnosti a/nebo jsou nehořlavé, kopolykondenzací za přítomnosti polykondenzačního katalyzátoru vybraného ze skupiny zahrnující kysličník antimonitý a kysličník germaničitý, vyznačující se tím, že se polykondenzuje:

A — sloučenina typu dikarboxylové aryllové kyseliny vybrané ze skupiny zahrnující kyselinu tereftalovou, kyselinu izotereftalovou a kyselinu orthotereftalovou nebo jejich diestery,

B — nasycený alifatický diol, který ob-

sahuje 2 až 6 atomů uhlíku, zvláště nasycený alifatický diol obecného vzorce III

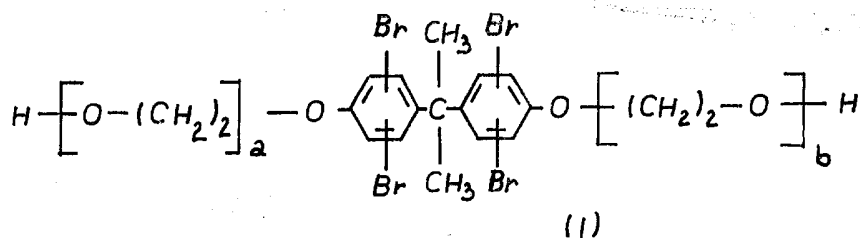


ve kterém znamená

c celé číslo od 2 do 4, a

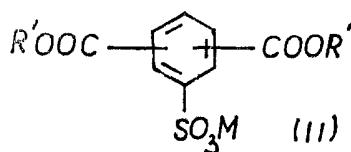
d je 1 nebo 2,

C — tetrabromovaný diol obecného vzorce I:



ve kterém znamená

a a b nezávisle na sobě číslo 1 nebo 2,
D — sulfonovaná sloučenina obecného vzorce II



ve kterém znamená

R' substituent vybraný ze skupiny zahrnující vodík, alkylovou skupinu obsahující 1 až 3 atomy uhlíku, a oxyalkylovou skupinu obsahující 2 nebo 3 atomy uhlíku, přičemž uvedenými alkylovými skupinami jsou methyl, ethyl nebo propyl a uvedenými oxyalkylovými skupinami jsou oxyethylová nebo oxypropylová skupina, a

M je atom alkalického kovu, a popřípadě

E — derivát fosforu, přítomný v množství pohybujícím se v rozmezí až do 1 % hmotnostního, přičemž uvedený derivát se vybere ze skupiny zahrnující kyselinu fosforitou a kyselinu fosforečnou, soli těchto kyselin a jejich alifatické nebo aromatické estery, jako komplexotvorné a stabilizační činidlo, přičemž uvedená polykondenzace se provádí s následujícími molárními poměry jednotlivých složek: jeden mol složky A, 1 až

2,5 molu složky B, od 0,001 do 0,1 molu bromovaného diolu uvedeného jako složka C a od 0,005 do 0,07 molu sulfonovaného derivátu uvedeného jako složka D, a uvedená polykondenzace se provádí dokud vnitřní viskozita výsledné směsi nedosáhne hodnoty v rozmezí od 0,3 do 0,6 dl/g, měřeno při teplotě 20 °C ve směsi fenolu a tetrachlorethanu v hmotnostním poměru 60/40.

2. Způsob přípravy kopolyesterových pryskyřic podle bodu 1, vyznačující se tím, že uvedený alkalický kov M je vybrán ze skupiny zahrnující sodík a draslík.

3. Způsob přípravy kopolyesterových pryskyřic podle bodu 1, vyznačující se tím, že v uvedeném sloučenině ad D je substituent R' vybrán ze skupiny zahrnující CH_3 a $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

4. Způsob přípravy kopolyesterových pryskyřic podle bodu 1, vyznačující se tím, že uvedenou dikarboxylovou kyselinou je kyselina tereftalová a nasyceným alifatickým diolem je sloučenina vybraná ze skupiny zahrnující ethylenglykol a butylenglykol.

5. Způsob přípravy kopolyesterových pryskyřic podle bodu 1, vyznačující se tím, že uvedená polykondenzace se provádí dokud hodnota vnitřní viskozity není přinejmenším 0,40 dl/g, měřeno při teplotě 20 °C ve směsi fenolu a tetrachlorethanu v hmotnostním poměru 60/40.