



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

242276

(11)

(B1)

[22] Prihlásené 30 03 84
[21] (PV 6518-84)

[40] Zverejnené 31 03 85

[45] Vydané 15 09 87

[51] Int. Cl.⁴
C 08 L 23/12

[75]

Autor vynálezu

MAŇÁSEK ZDENĚK ing. CSc.; ROMANOV ANDREJ ing. DrSc.;
BORSIG EBERHARD ing. CSc.; LUSTOŇ JOZEF ing. CSc.,
BRATISLAVA; CAPULIAK JOZEF ing., SVIT

[54] Polypropylénová zmes vhodná pre výrobu povrchovo farbitelných vlákien a fólií

1

Vynález sa vzťahuje na polypropylénovú zmes, ktorá obsahuje základné modifikačné zložky a je vhodná pre výrobu povrchovo vyfarbitelných vlákien a fólií.

Polypropylénové vlákna a fólie majú pre širšie aplikácie výhodné fyzikálne a mechanické vlastnosti. Určitým obmedzujúcim faktorom ďalšieho rozšírenia hydrofóbných polypropylénových vlákien v textilnom priemysle je však ich obtiažna farbitelnosť bežnými postupmi.

Na zlepšenie farbitelnosti polypropylénu boli navrhnuté rôzne metódy, ktoré väčšinou využívali možnosti fyzikálnej modifikácie polypropylénu nízkomolekulovými a polymérnymi látkami.

Pri použití modifikátorov polymérneho typu sa často vyskytujú obtiaže, ktoré spočívajú v ich nedostatočnej znášateľnosti s polypropylénom, zhoršenej spracovateľnosti pri zvlákňovaní procese a v zníženej pevnosti vlákien.

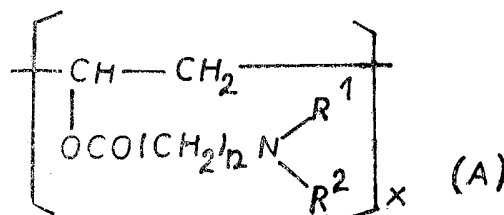
Zlepšenie kompatibility zložiek v polypropylénových kompozitoch je možno podľa niektorých navrhovaných postupov dosiahnuť použitím makromolekulových modifikátorov na báze kopolymérov obsahujúcich základný dusík v hlavnom reťazi alebo v postranných skupinách makromolekuly, pričom tieto modifikačné prísady viažu silami

2

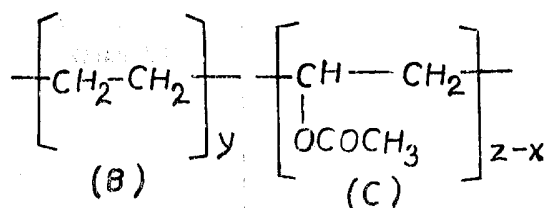
medzimolekulovej interakcie molekuly kyslých farbív (jap. patenty č. 22 523 /1967/; 30 028 /1969/; 17 242 /1981/; čs. patent číslo 192 298).

Na dosiahnutie účinného vyfarbenia je u niektorých navrhovaných postupov potrebná vyššia koncentrácia modifikátora v polypropyléne, a to tiež i v prítomnosti prenášačov, čo má za následok zníženie mechanických vlastností vlákien.

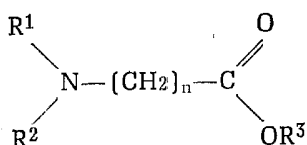
Podstatou tohto vynálezu je výhodný postup modifikácie polypropylénu pre aplikácie na tvarované výrobky. Vynález sa týka polypropylénovej zmesi vhodnej pre výrobu povrchovo farbitelných vlákien a fólií, ktorá sa vyznačuje tým, že sa skladá z 85 až 99 % hmotnostných izotaktického polypropylénu a 1 až 15 % hmotnostných štatistického kopolyméru, ktorý obsahuje opakujúce sa jednotky vzorca A



kde R^1 a R^2 označuje rovnaké alebo rôzne alkylóvé skupiny s počtom uhlíkových atómov 1 až 4, n je 1 až 11, x je 1 až 3, opakujúce sa jednotky etylénu (B) a vinylacetátu (C)



kde y je 6 až 30 a z je 1 až 4 pripraviteľného polyméranalogickou transformáciou 100 hmotnostných dielov kopolyméru etylénu s vinylacetátom, 5 až 300 hmotnostnými dielmi alkylesteru N,N-dialkylsubstituovanej amínokyseliny obecného vzorca



kde R^1 , R^2 , n majú rovnaký význam ako v jednotke A a R^3 označuje metylovú alebo etylovú skupinu, v roztoku aromatických rozpúšťadiel za prítomnosti bázičných katalyzátorov, ako sú amidy alkalických kovov.

Produkt polyméranalogickej reakcie sa z roztoku s výhodou izoluje zrážaním do etanolu a po separácii a vysušení sa homogenezuje s polypropylénom a granuluje z taveniny na vytlačovacom zariadení.

Pre modifikáciu polypropylénu sa s výhodou použije produkt s priemernou číselnou molekulovou hmotnosťou ($\bar{M}_n$) v rozmedzí 10 000 až 60 000, pričom polymerizačný stupeň tohto produktu je analogický ako u východiskového etylén-vinylacetátového produktu.

Kopolyméry podľa predmetu vynálezu sú pripravené polyméranalogickou transformáciou etylén-vinylacetátového kopolyméru účinkom zlúčenín, ako sú napr. metyl alebo etylester N-metylanilínu, etylester N,N-dietylglicínu, metyl alebo etylester kyseliny N,N-dietyl- β -amínopropiónovej, etylester kyseliny N-metyl-N-etyl- β -amínopropiónovej, metyl alebo etylester kyseliny N,N-dibutyl- β -amínopropiónovej, etylester kyseliny N-metyl-N-butyl- β -amínopropiónovej, metyl alebo etylester kyseliny N,N-dimetyl- ϵ -amínokaprónovej, metyl alebo etylester kyseliny N,N-dietyl- ϵ -amínokaprónovej, metyl alebo etylester kyseliny N,N-dimetyl- ω -amínokaprylovej alebo pelargónovej, metyl alebo etylester kyseliny N,N-dimetyl(alebo dietyl)- ω -amínoundekánovej alebo laurovej.

Proces polyméranalogickej transformácie etylénvinylacetátového kopolyméru sa usk-

toční v teplotnom rozmedzí 70 až 135 °C, v roztoku sušeného xylénu alebo toluénu, v inertnej atmosfére sušeného dusíka alebo argónu, za prídavku práškovitých amidov alkalických kovov, z ktorých amid lítny má vysokú katalytickú účinnosť.

Po ukončení polyméranalogickej reakcie v rozmedzí konverzie v oblasti 60 až 80 % je výhodné pri zrážaní modifikovaného kopolyméru použiť roztok etanolu obsahujúci 7 až 15 % vody na deaktiváciu katalyzátora a vyextrahovanie hydroxidov alkalických kovov.

Roztok na zrážanie produktu sa s výhodou regeneruje rektifikáciou filtrátu po oddelení produktu a z destilačného zbytku sa izoluje nezreagovaný ester N,N-dialkylamínokyseliny.

Pre prípravu vlákien je výhodné, keď sa polypropylénová zmes, obsahujúca modifikovaný kopolymér v množstvách 1 až 15 % hmotnostných, zhomogenizuje so stabilizátormi, príp. s prídavkom stearánu vápenatého alebo sodného a granulovaná zmes sa potom zvlákňuje z taveniny v inertnej atmosfére.

Vyfarbenie vlákien sa uskutoční pri teplote 100 °C bežnými postupmi vo vodných roztokoch obsahujúcich aniónové farbivá, elektrolyt, pri pH výhodne v rozmedzí hodnot 2,5 až 4, pri pomere hmotnosti farbeného výrobku k farbiacemu roztoku v rozmedzí 1 : 20 až 1 : 50.

Pri použití kyslých farbív je výhodné farbenie uskutočniť za prídavku povrchovoaktívnych látok, najmä pri farbení zmesi modifikovaných vlákien s polyamidovými vláknami.

Na nastavenie hodnoty pH kúpeľa, najmä keď kúpeľ obsahuje elektrolyty, ako sú soli alifatických alebo aromatických kyselín, je výhodné použiť kyselinu mravčiu, kyselinu octovú, kyselinu benzénsulfónovú, prípadne anorganické kyseliny, ako je kyselina sírová a kyselina fosforečná.

Pre ilustráciu vynálezu sú uvedené nasledujúce príklady:

Príklad 1

Do reaktora sa nadávkuje 150 g granulovaného etylén-vinylacetátového kopolyméru (EVA), (sušeného za vákua v rozmedzí 0,07 až 0,2 kPa, pri teplote 50 °C po dobu 8 h) a po pridaní 1 400 ml predestilovaného xylénu (sušeného sodíkom za varu) sa EVA kopolymér, obsahujúci 22 % hmot. vinylacetátu rozpustí pri teplote 100 °C za mierneho prietoku sušeného dusíka.

Do roztoku sa potom pridá 6,7 g amidu lítneho, suspendovaného v práškovitej forme v 100 ml sušeného xylénu a v časovom intervale 45 min sa prikvapká 90 ml etylesteru N,N-dimetyl- ϵ -amínokaprónovej kyseliny. Na sušenie esteru sa použije P_2O_5 pred jeho vákuovou destiláciou.

Teplota sa zvýši v priebehu 15 min na 125 stupňov C, po 40 min sa pridá 20 ml etylesteru N,N-dimetyl- ϵ -amínokaprónovej kyseliny a za prietoku sušeného dusíka pokračuje reesterifikácia za miešania po dobu 110 minút, v rozmedzí teplôt 125 až 130 °C.

Po ukončení reakcie sa roztok, ochladený na teplotu 80 °C, postupne pridáva za miešania do 5 000 ml 90 %-ného vodného roztoku etanolu. Kopolymér sa separuje filtráciou cez tkaninu, znovu sa extrahuje vodným roztokom etanolu po dobu 10 h. Po izolácii sa nažltlý produkt suší za vákua 0,1 až 0,2 kPa pri teplote 40 °C ($M_n = 36\,000$).

Vysušený kopolymér, obsahujúci 2,2 % hmot. dusíka, sa pridá v množstve 140 g k 1 840 g práškovitého polypropylénu Tatren HPF a po prídavku 20 g stearanu sodného, 2 g tris-(2-metyl-4-hydroxy-5-terc.butylfenyl)butánu a 3 g 2-hydroxy-4-oktyloxybenzofenónu sa zmes granuluje a zvlákňuje pri teplote 260 °C.

Z vydlžnených vlákien v pomere 1:3,7 sa zhotoví úplet pre koloristické hodnotenie. Farbenie sa uskutoční vo vodnom kúpeli obsahujúcom 2 % kyslého farbiva, ako je napr. Midlonová červená PRS alebo Suminol Fast Blue PR, 2 % povrchovoaktívnej látky na báze polyetylénoxidu a alkylfenolu, 4 % salicylanu sodného alebo síranu sodného, pri pH 3, nastavenom kyselinou mravčou.

Farbiaci kúpeľ s modifikovanou tkaninou sa najskôr vyhrieva od teploty 50 °C na teplotu 100 °C v časovom intervale 40 min a pri teplote 100 °C prebieha farbenie po dobu 60 min. Pri týchto podmienkach sa kúpeľ vyčerpáva na 99 až 99,8 % a po vypieraní pri 60 °C, po dobu 15 min v 0,5 %-nom roztoku dodecylsulfátu sodného, množstvo fixovaného farbiva v tkanine je v rozmedzí 92 až 96 %.

Príklad 2

Do reakčnej banky sa vnesie 10 g granulovaného etylén-vinylacetátového kopolyméru o obsahu 34 % hmot. vinylacetátu (sušeného za vákua 0,1 kPa pri teplote 50 °C, po dobu 8 h, $M_n = 22\,000$), 110 ml xylénu (sušeného sodíkom za varu) a po rozpustení kopolyméru pri teplote 125 °C sa za prietoku suchého argónu pridá 0,35 g amidu lítneho a 0,2 g amidu sodného.

Za intenzívneho miešania sa po 30 min pridá 12 ml metylesteru N,N-dimetyl-11-amínoundekánovej kyseliny a po 45 min sa pridá 8 ml etylesteru N,N-dietyl- ω -amínolaurovej kyseliny.

Teplota reakčnej zmesi sa udržiava v rozmedzí 125 až 130 °C po dobu 120 min, potom sa roztok ochladí a modifikovaný kopolymér sa izoluje vyzrážaním do roztoku etanolu, obsahujúceho 10 % obj. vody. Vysušený produkt (za vákua 0,1 až 0,2 kPa pri teplo-

te 45 °C), obsahujúci 2,6 % hmot. dusíka sa v množstve 1,65 g zmieša s 28,05 g práškovitého polypropylénu Tatren HPF, 0,3 g stearanu sodného a 0,03 g tris-(2-metyl-4-hydroxy-5-terc.butylfenyl)butánu a 0,015 g 2,6-diterc.butyl-4-metylphenolu.

Zmes sa zhomogenizuje pri teplote 220 °C v inertnej atmosfére. Z takto modifikovaného polypropylénu sa lisovaním pri teplote 210 °C pripraví fólie o hrúbke 0,1 mm, ktoré sa použijú na koloristické skúšky podľa postupu uvedenom v príklade 1.

U vyfarbených fólií na sýty odtieň farbivom Midlonová modrá E, pri výťažnosti kúpeľa 99,8 % sa extrahuje 7,6 % farbiva pri šampónovaní 0,5 %-ným roztokom laurylsulfátu sodného pri teplote 60 °C po dobu 15 minút.

Príklad 3

150 g etylén-vinylacetátového kopolyméru s obsahom 23 % hmot. vinylacetátu sa rozpustí v 1 400 xylénu. (Postupy sušenia surovín sú uvedené v príklade 1.) Do roztoku sa pridá pri teplote 125 °C 6,9 g amidu lítneho a po 45 min sa za prietoku inertného plynu a za miešania postupne pridá 140 mililitrov etylesteru N,N-dietyl- β -amínopropiónovej kyseliny a po 30 min 20 ml metylesteru N,N-dibutyl- β -amínopropiónovej kyseliny.

Ďalší postup syntézy, izolácie produktu, prípravy vlákien a koloristického hodnotenia je totožný ako v príklade 1. Pri použití farbiva Midlonová modrá E sa za uvedených podmienok vyčerpá kúpeľ na 99,6 % a v tkanine po šampónovaní pri 60 °C po dobu 15 min v 0,5 %-nom roztoku dodecylsulfonanu sodného sa fixuje 91 % farbiva.

Príklad 4

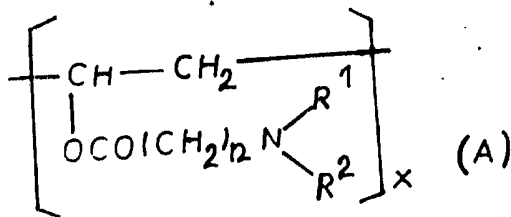
10 g etylén-vinylacetátového kopolyméru o obsahu 27 % hmot. vinylacetátu sa rozpustí v 100 ml sušeného xylénu pri teplote 125 °C, pridá sa 0,48 g amidu lítneho za podmienok ako v príklade 1 a 2 a po 45 min v inertnej atmosfére za intenzívneho miešania sa pridá 12 ml metylesteru N-etyl, N-butyl- β -amínopropiónovej kyseliny a 5 ml metylesteru N,N-dietylglýcinu.

Ďalej sa postupuje ako v príklade 2. Pri vyfarbovaní fólií v kúpeli obsahujúcom farbivo Midlonová červená PRS pri koncentrácii 2 %, vzhľadom na hmotnosť fólií, sa kúpeľ vyčerpá na 97 %. Po vypieraní pri 60 °C, po dobu 15 min v 0,5 %-nom roztoku dodecylsulfonanu sodného, zostane vo fóliách 88 percent zafixovaného farbiva.

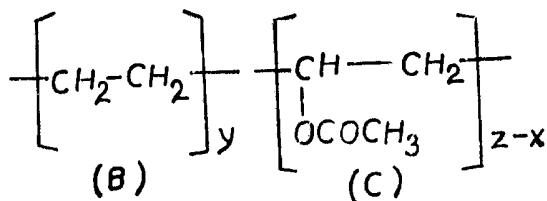
Vynález môže nájsť široké použitie v chémií a spracovaní polymérov, pre výrobu povrchovo vyfarbiteľných tvarovaných polypropylénových výrobkov.

PREDMET VYNÁLEZU

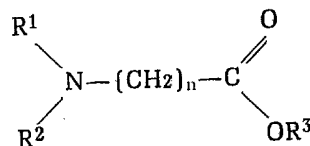
Polypropylénová zmes vhodná pre výrobu povrchovo farbitelných vlákien a fólií, vyznačujúca sa tým, že sa skladá z 85 až 99 percent hmotnostných izotaktického polypropylénu a 1 až 15 % hmotnostných štatistického kopolyméru, ktorý obsahuje opakujúce sa jednotky vzorca A



kde R^1 a R^2 označuje rovnaké alebo rôzne alkylové skupiny s počtom uhlíkových atómov 1 až 4, n je 1 až 11, x je 1 až 3, opakujúce sa jednotky etylénu (B) a vinylacetátu (C)



kde y je 6 až 30 a z je 1 až 4 pripraviteľného polyméranalogickou transformáciou 100 hmotnostných dielov kopolyméru etylénu s vinylacetátom, 5 až 300 hmotnostnými dielmi alkylesteru N,N-dialkylsubstituovanej aminokyseliny obecného vzorca



kde R^1 , R^2 , n majú rovnaký význam ako v jednotke A a R^3 označuje metylovú alebo etylovú skupinu, v roztoku aromatických rozpúšťadiel za prítomnosti bázičných katalyzátorov, ako sú amidy alkalických kovov.