



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

201 185

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita  
(22) Prihlášené 24 02 78  
(21) PV 1190-78

(51) Int. Cl.<sup>3</sup> D 01 F 1/10

// D 01 F 2/00

(40) Zverejnené 29 02 80  
(45) Vydané 01 03 83

(75)

Autor vynálezu STŘEŠINKA JOZEF ing. CSc.,

MALČOVSKÝ EUGEN ing.,

TALIAN IGOR RNDr., PRIEVIDZA

KOLLÁR IVAN ing. CSc.,

PIVOVARNÍČEK FRANTIŠEK ing., SVIT a

PATÚŠOVÁ ELENA, PRIEVIDZA

(54) Spôsob výroby modifikovaných materiálov na báze celulózy alebo jej derivátov

Vynález sa týka výroby modifikovaných materiálov na báze celulózy alebo jej derivátov pôsobením organických zlúčenín s obsahom -NCO skupín. Postup umožňuje širokú modifikáciu spracovaných materiálov, najmä z hľadiska aplikačných vlastností, pričom základná technológia sa prakticky nemení.

Podstatou vynálezu je, že sa na materiály na báze celulózy alebo jej derivátov, pôsobí za prítomnosti vody siet'ovacím roztokom s obsahom 0,002 % hmot. až 10 % hmot. kyseliny hydroxámovej, pripraveného cez kyselinu sulfoxámovú z príslušných organických zlúčenín obsahujúcich v molekule rovnaký počet -NCO skupín, 0,01 až 0,5 % hmot. emulgátora, 0,0005 % hmot. až 1 % hmot. katalyzátora a 0,2 až 6 % hmot. avivážneho prostriedku, pričom súčasťou modifikačného procesu je následné sušenie a tepelná úprava modifikačného materiálu.

Podľa tohto vynálezu sa vyrábajú modifikované materiály na báze celulózy alebo jej derivátov pôsobením organických zlúčenín s obsahom -NCO skupín. Tieto materiály sa vyznačujú lepšími fyzikálno-mechanickými vlastnosťami. Postup umožňuje širokú modifikáciu spracovaných materiálov, najmä z hľadiska aplikačných vlastností, pričom základná technológia sa prakticky nemení.

Modifikácia vlákien, na báze celulózy alebo jej derivátov, napr. zosietením sa stala aktuálnou najmä v poslednom období, keď sa od týchto materiálov požadujú výrazne zlepšené fyzikálno-mechanické vlastnosti. Ako zosiet'ovače sa používajú aj izokyanáty. Z patentovej literatúry sú známe postupy, pri ktorých sa arylizokyanáty používajú za účelom dosiahnutia zmenenej sfarbiteľnosti bavlnenej celulózy (brit. pat. 317 019) alebo zvýšenej pevnosti v tlaku a odolnosti voči minerálnym kyselinám (USA pat. 2 993 888), pričom sa zachováva vlákniť štruktúra celulózy. Niektoré halogenované fenyilizokyanáty sa použili na dosiahnutie nehorľavej úpravy (USA pat. 2 428 843). Vodoodpudivú úpravu zaisťujú určité typy substituovaných fenyilizokyanátov (USA pat. 2 303 363 a 2 370 405). Pre modifikáciu boli použité duryléndiizokyanát, 2,4-toluéndiizokyanát (Ellzey S. E., Mach C. H., Text. Res. J. 32, 1023-1029 /1962/) v prostredí dimetylformamidu alebo dimetylsulfoxidu a rozsah reakcie je závislý na schopnosti rozpúšťadla napučať vlákno. Ako dobrý katalyzátor sa osvedčil di-n-butyl-Sn-diacetát. V spomínanej práci sa autori pokúšajú aj o úpravu spôsobom impregnácia - suchá kondenzácia, avšak toxicita väčšiny diizokyanátov ich prakticky obmedzila iba na použitie bis(4-izokyanátocyklohexyl)metánu, ktorý je menej toxický. Sú ešte ďalšie práce (USA pat. 3 007 763), ktoré navrhujú niekoľkonásobný proces úpravy v prostredí bezvodého dimetylsulfoxidu. Z doteraz uvedeného stavu techniky je možné usúdiť, že izokyanátmi sa dá dosiahnuť značné zlepšenie fyzikálno-mechanických hodnôt vlákna, avšak na závalu ich použitia je aplikácia z vysokovrúciach bezvodých rozpúšťadiel, ktorá je technologicky a ekonomicky veľmi náročná, pričom vznikajú vedľajšie produkty, ako symetricky substituované močoviny, vplyvom vlhkosti vo vlákne.

Podľa tohoto vynálezu sa vyrábajú modifikované materiály na báze celulózy alebo jej derivátov pôsobením aspoň jednej organickej látky obsahujúcej 1 až 4 funkčných skupín kyseliny hydroxámovej v molekule na celulóзовý materiál alebo materiály z derivátov celulózy, za prítomnosti pomocných látok, emulgátorov a katalyzátorov tak, že sa na materiály na báze celulózy alebo jej derivátov, s výhodou v tvare vlákien, pôsobí za prítomnosti vody siet'ovacím roztokom s obsahom 0,002 % hmot. až 10 % hmot. kyseliny hydroxámovej, s výhodou vo forme reakčného produktu, pripraveného cez kyselinu sulfoxámovú z príslušných organických zlúčenín obsahujúcich v molekule rovnaký počet -NCO skupín, 0,01 až 0,5 % hmot. emulgátora, 0,0005 % hmot. až 1 % hmot. katalyzátora a 0,2 až 6 % hmot. avivážneho prostriedku, pričom súčasťou modifikačného procesu je následné sušenie a tepelná úprava modifikačného materiálu.

Podľa tohto vynálezu sa teda vyrábajú modifikované materiály na báze celulózy alebo jej derivátov pôsobením izokyanátov upravených chemickými procesmi tak, že ich možno

201 185

aplikovať vo vodnom prostredí, pričom pri použití monofunkčného izokyanátu dochádza k modifikácii bez zosietenia a účinkom viacfunkčných prebieha zosietenie. Úprava izokyanátov spočíva v tom, že na pôvodný izokyanát sa aduje napríklad hydrosiričitan sodný za vzniku sulfoxámovej kyseliny, ktorá pôsobením vodného roztoku alkalického hydroxidu uvoľňuje siričitan sodný a vzniká hydroxámová kyselina. Takto možno vyrobiť vysoko zosietené vlákna, keď z hydroxámovej kyseliny ako derivátu viacfunkčného izokyanátu v procese tepelnej úpravy odštiepením vody vzniká izokyanát "in situ". Vláknó v tomto štádiu už neobsahuje vodu, takže uvoľnený izokyanát reaguje výlučne s celulórou alebo jej derivátom. Pre prípravu hydroxámových kyselín je možné použiť takmer všetky typy izokyanátov, ako sú napríklad hexametyléndiizokyanát, 2,4- a 2,6-toluéndiizokyanát, 1-4-benzéndiizokyanát, 1,5-naftaléndiizokyanát a pod., prípadne aromatické triizokyanáty, ako napríklad trifenylmetán-4,4', 4''- triizokyanát, ale aj iné komerčne dostupné typy, prípadne aj ich diméry, triméry a pod.

Ako ďalšia reaktívna komponenta sa používa hydrosiričitan sodný, najčastejšie dostupný ako vodný roztok, výhodné je použitie dvojsiričitanu dvojsodného bezvodého, prípadne kyslíčnika siričitého. Hydrolýza vzniknutého bisulfitového aduktu sa uskutočňuje roztokmi solí alkalických kovov alebo alkalických zemín, s výhodou však hydroxidom sodným.

Proces prípravy sieťovacieho roztoku spočíva v emulgovaní prášku, výhodnejšie pas-ty, hydroxámovej kyseliny, ktorá sa môže použiť aj vo forme reakčného produktu, vo vode v koncentrácii 0,02 kg/m<sup>3</sup> až 100 kg/m<sup>3</sup> za predchádzajúceho pridania emulgátora a následného pridania katalyzátora a avivážneho prostriedku.

Ako emulgátory najčastejšie bývajú neiónové tenzidy na báze etoxylovanej zmesi vyšších mastných alkoholov (Slovasol SF, Slovasol MKS), nenasýtených vyšších mastných kyselín (Slovasol A) alebo zmes mono-, di- a triesteru etoxylovaného alkylfenolu s kyselinou fosforečnou (Slovafo 3).

Ako katalyzátory najčastejšie pôsobia tero. amíny a amínalkoholy, zlúčeniny oíu, olova, zinku, arzenu, antimónu, bizmutu, kobaltu, mangánu, niklu, horčíka, molybdénu, titánu, vanádu, zirkónu, hafnia, tória a iných, vo forme solí anorganických kyselín, organických kyselín, komplexných zlúčenín, s výhodou rozpustných alebo emulgovateľných vo vode. Možno je použitie solí alkalických kovov alebo alkalických zemín, ako sú napríklad acetáty, laktáty, naftenáty, citráty, fenoláty a pod. Veľmi často je pozorovateľný synergičný účinok zmesi najmä amínov a amínalkoholov so zlúčeninami vyššie spomínaných kovov. Koncentrácia katalyzátora sa pohybuje v rozmedzí 0,005 kg/m<sup>3</sup> až 10 kg/m<sup>3</sup>.

Medzi avivážne prostriedky možno zaradiť produkty polyadície etylénoxidu na alkanolamíny, vyššie alifatické amíny, vyššie mastné kyseliny alebo alkoholy (komerčne dostupné ako Syntamín OC, Slovaviv K, Slovaviv FG, Soromín SG). Koncentrácia avivážneho činidla sa obvykle pohybuje v rozmedzí 2 až 60 kg/m<sup>3</sup> roztoku.

Takto pripraveným roztokom sa zmáča celulórový materiál, napríklad viskózová striž

alebo striž z derivátu celulózy, pričom modul zmáčania, t.j. množstvo siet'ovacieho roztoku: množstvu striže, sa pohybuje v rozmedzí 1 : 10 až 40, s výhodou 1 : 20 a zosiet'ovací roztok sa aplikuje v rozmedzí teplôt 20 až 100 °C, s výhodou 60 °C. Prebytočný roztok získaný odstredením alebo odzmákaním zmáčanej striže sa znovu recykluje a striž sa vysuší do konštantnej váhy pri teplotách 20 až 60 °C a podrobí sa tepelnej úprave pri teplotách 90 až 130 °C po dobu 5 min. až 3 hodiny v závislosti na teplote a požadovanom stupni zosietenia.

Výhodou nášho postupu je v prvom rade ľahká, nenáročná príprava modifikátora z komerčne dostupných surovín, jeho aplikovateľnosť z vodných roztokov, čo výrazne zlepšuje technológiu a zefektívňuje celý proces a v neposlednom rade bezpečnosť a hygiena práce pri vylúčení prudko toxických izokyanátov, hlavne v procese tepelnej úpravy. Rostok zosiet'ovača sa ľahko regeneruje. Takto pripravené materiály majú vylepšené fyzikálno-mechanické vlastnosti, ako napríklad klimatizovanú a mokrá pevnosť, zníženú hydrofilitu, zvýšenú vyfarbitelnosť a pod., ako aj iné úžitkové vlastnosti. Zosietenie prípadne modifikácia odoláva aj niekoľkonásobnej vývarke.

#### Príklad 1

V 2000 ml trojhrdlej banke za miešania sa rozpustí 100 g dvojsiričitanu dvojsodného v 128 ml vody pri teplote 60 °C. Postupne sa z deliaceho lievika pridáva 84 g hexametyléndiizokyanátu a po ukončení pridávania sa nechá reagovať 1 hod. pri 60 °C. Rostok sulfoxámovej kyseliny sa potom vyhreje na 85 °C a pomaly sa prikvapkáva 1 000 ml hydroxidu sodného. Po pridaní všetkého NaOH vznikne jemná suspenzia, ktorá sa prefiltruje. Filtračný koláč sa premýva 5 % NaCl až nie sú vo filtráte  $\text{SO}_3^{2-}$  ióny. Po premytí roztokom NaCl sa filtračný koláč premyje acetónom a nechá vysušiť. Tento produkt sa potom použije ako siet'ovacie činidlo.

#### Príklad 2

Postupuje sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že sa filtračný koláč už nepremýva acetónom, ale priamo sa použije ako siet'ovacie činidlo vo forme pasty.

#### Príklad 3

Postupuje sa ako v príklade 2 s tým rozdielom, že namiesto hexametyléndiizokyanátu sa použije toluéndiizokyanát v množstve 92,5 g.

201 185

## Príklad 4

Postupuje sa ako v príklade 2 s tým rozdielom, že namiesto toluéndiizokyanátu sa použije trifenylmetán-4,4',4''-triizokyanát v množstve 195 g rozpustený v 300 g acetónu.

## Príklad 5

20 g hydroxyetylcelulózovej striže sa pri teplote 60 °C zmáča 400 ml roztoku zmesi zosieťovača, 0,1 g emulgátora (Slovasol SF), 2 g  $\text{SnCl}_2$ , 0,5 g trietanolamínu, 12 g avivážneho prostriedku (Syntamin OC), 0,4 g urotropínu. Roztok sa nechá 1 až 2 min za miešania pôsobiť na striž. Striž sa nakoniec odstredí, vysuší pri 60 °C do konštantnej váhy a nakoniec tepelne upraví 2 hod pri teplote 100 °C. Vlastným zosieťovačom je pasta hexametyléndihydroxámovej kyseliny s obsahom 40 hmot. % vody.

Vlastnosti modifikovanej striže v závislosti na obsahu zosieťovača v porovnaní s nemodifikovanou strižou sú uvedené v tabuľke 1.

| Ukazovateľ                                       | Jemnosť<br>dtex | $P_k$   | $P_m$ | $\bar{T}_k$ | $\bar{T}_m$ | $P_{sl}$ | SN  |
|--------------------------------------------------|-----------------|---------|-------|-------------|-------------|----------|-----|
|                                                  |                 | cN/dtex |       | %           | %           | cN/dtex  | %   |
| Nemodifikovaná striž                             | 2,09            | 1,94    | 0,61  | 12,1        | 23,0        | 0,72     | 215 |
| Striž modifikovaná pastou zosieťovača 8 g/400 ml | 1,90            | 2,05    | 0,67  | 10,7        | 15,7        | 0,65     | 171 |
| - " - 16 g/400 ml                                | 1,88            | 1,92    | 0,71  | 10,7        | 19,2        | 0,67     | 126 |
| - " - 24 g/400 ml                                | 2,33            | 1,68    | 0,55  | 11,6        | 18,7        | 0,40     | 165 |
| - " - 32 g/400 ml                                | 2,09            | 1,98    | 0,56  | 10,8        | 15,5        | 0,47     | 172 |
| - " - 40 g/400 ml                                | 2,09            | 2,07    | 0,70  | 10,6        | 17,4        | 0,50     | 174 |

## Príklad 6

Modifikovaná hydroxyetylcelulózová striž s hodnotami

pevnosť klimatizovaná = 1,92 cN/dtex

pevnosť mokrá = 0,71 cN/dtex

ťažnosť klimatizovaná = 10,7 %

ťažnosť mokrá = 19,2 %

pevnosť slučková = 0,67 cN/dtex

sekundárne napučíavanie = 126 %

pripravená podľa postupu v príklade 5 bola podrobená neutrálnej a alkalickéj vývarke.

Hodnoty trojnásobnej vývarky 3 x 1 hod. pri 90 °C vo vode a 90 °C v 0,1 % NaHCO<sub>3</sub> sú v tabuľke 2.

Tabuľka 2

|                                   | P <sub>k</sub><br>cN/dtex | P <sub>m</sub><br>cN/dtex | ṡ <sub>k</sub><br>% | ṡ <sub>m</sub><br>% | P <sub>sl</sub><br>cN/dtex | SN<br>% |
|-----------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------|---------------------|----------------------------|---------|
| 3 x 1 hod. ne-<br>utrálna vývarka | 1,91                      | 0,71                      | 10,8                | 19,3                | 0,69                       | 124     |
| 3 x 1 hod. al-<br>kalická vývarka | 1,92                      | 0,76                      | 10,4                | 19,4                | 0,66                       | 122     |

# P R E D M E T   V Y N Á L E Z U

Spôsob výroby modifikovaných materiálov na báze celulózy alebo jej derivátov pôsobením aspoň jednej organickej látky obsahujúcej 1 až 4 funkčných skupín kyseliny hydroxámovej v molekule na celulóзовý materiál alebo materiály z derivátov celulózy, za prítomnosti pomocných látok, emulgátorov a katalyzátorov, vyznačujúci sa tým, že sa na materiály na báze celulózy alebo jej derivátov, s výhodou v tvare vlákien, pôsobí za prítomnosti vody siet'ovacím roztokom s obsahom 0,002 % hmot. až 10 % hmot. kyseliny hydroxámovej, s výhodou vo forme reakčného produktu, pripraveného cez kyselinu sulfoxámovú z príslušných organických zlúčenín obsahujúcich v molekule rovnaký počet -NCO skupín, 0,01 až 0,5 % hmot. emulgátora, 0,0005 % hmot. až 1 % hmot. katalyzátora a 0,2 až 6 % hmot. avivážneho prostriedku, pričom súčasťou modifikačného procesu je následné sušenie a tepelná úprava modifikačného materiálu.