



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

196599

(11)

(B1)

(22) Prihlášené 10 05 76
(21) (PV 3110-76)

(51) Int. Cl.³
D 06 P 5/06

(40) Zverejnené 31 07 79
(45) Vydané 30 06 82

(75)

Autor vynálezu LACKO VLADIMÍR ing. CSc., SVIT a
VOBORNÍK VÁCLAV ing., ČESKÁ TŘEBOVÁ

(54) SPŮSOB NÁHRADY ALKALICKÉHO KOVU V SULFOSKUPINE MODIFIKOVANÝCH POLYESTEROVÝCH VLÁKEN ORGANICKÝM KATIÓNOM

1

Vynález sa týka spôsobu náhrady alkalického kovu v sulfoskupine modifikovaných polyesterových vláken organickým katiónom, ktorý zaisťuje nové modifikačné účinky.

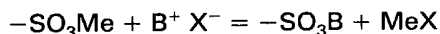
Dôležitou a často používanou modifikáciou vláknotvorných polyesterov je kopolyesterifikácia s monomérom, ktorý obsahuje alkalickú soľ sulfoskupiny. Touto modifikáciou sa zlepši vyfarbiteľnosť, získa sa afinita k zásaditým farbivám. V kombinácii so znížením molekulovej hmotnosti vlákna sa u výrobkov dosiahne znížený sklon k žmolkovaniu.

Pri priemyselnej výrobe nie je výhodné vyrábať väčší počet rôzne modifikovaných polymérov, ale je snahou v čo najširšej miere rozširovať sortiment vláken na základe jedného spôsobu modifikácie využívať pri nej čo najväčší počet variácií a úprav.

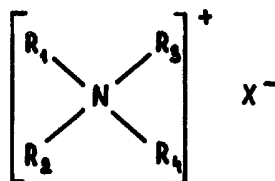
Ako modifikačné monoméry obsahujúce alkalickú soľ sulfoskupiny sa najčastejšie používajú sodná a draselná soľ kyseliny 5-sulfoizoftalovej a sodná alebo draselná soľ kyseliny sulfotereftalovej. Použitie iných sulfokyselín neprináša výhody a ani neumožňuje podstatnejšie obmedzovať modifikačné účinky. Ani menenie soľ tvoriaceho kovu neposkytuje možnosti obmeny modifikačných účinkov. Dajú sa použiť len alkalické kovy a z praktického hľadiska prichádzajú do úvahy len sodík alebo draslík.

V ich modifikačných účinkoch nie sú podstatnejšie rozdiely. Viac ako jednomocné kovy nedajú sa použiť, nedávajú vyhovujúci polymér. Takto súhrnne možno povedať, že obmeny v sulfokyseline nedáva možnosti ovplyvňovať modifikačné účinky. Variácie vo vlastnostiach umožňuje jedine menenie obsahu modifikačnej zložky, menenie relatívnej molekulovej hmotnosti vlákna a menenie parametrov pri dĺžení a ustaľovaní.

Hľadali sa nové možnosti na úpravu modifikačných účinkov sulfoskupiny. Cieľom prác bolo nájsť možnosti naviazania vhodných radikálov na sulfoskupinu, ktoré zaisťujú nové modifikačné účinky, že sulfoskupina v modifikovanom polyesterovom vlákne reaguje s kationovými (zásaditými) farbivami. Tieto sa skladajú z organického radikálu, ktorý je katiónom a z aniónu. Anión najčastejšie býva chlorid. Ak organický katión farbiva označíme symbolom B a anión symbolom X, reakciu medzi alkalickou soľou sulfoskupiny a kationovým farbivom, ktorá prebieha jónovým mechanizmom, možno vyjadriť rovnicou:

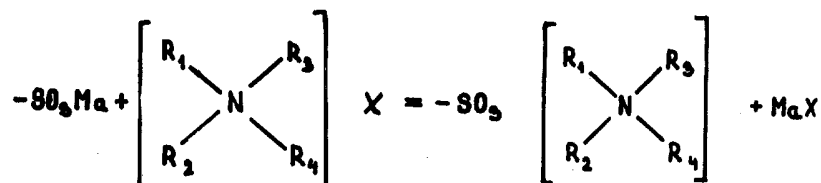


Pri hľadaní organických látok, ktoré sa dajú takým istým mechanizmom naviazať na sulfoskupinu a pritom takéto látky nie sú kationovými farbivami, bolo zistené, že so sulfoskupinou reagujú zlúčeniny, ktoré sú soľami kvartérneho dusíku. Takéto zlúčeniny je možné vyjadriť obecným vzorcom:



kde R_1 až R_4 sú substituenty, ktorú môžu byť alifatickým radikálom, pričom v reťazci môžu obsahovať aj heteroatómy, takýmto typom substituentu sú napríklad polyglykoly. Ďalej takýmito substituentami môžu byť aj aromatické radikály, ako napríklad fenyl alebo benzyl. Navyše substituenty R_1 – R_4 môžu niesť ďalšie substituenty. X je anión, ktorý môže byť chlorid, bromid, síran, môže to byť aj organický anión ako napríklad octan.

Reakciu je možné vyjadriť rovnicou:



Reakcia sa dá previesť vo vodnom prostredí s výhodou pri teplotách 100–130 °C. Pri nižších teplotách sa reakcia spomaľuje a konverzia klesá, zvýšenie teploty nad uvedenú hornú medzu môže pri dlhšej dobe viesť k poklesu molekulovej hmotnosti vlákna. Prísada prenášača reakciu urýchľuje a tiež zvyšuje konverziu. Vlákna obsahujúce sulfoskupiny majú zvýšenú náchylnosť voči hydrolýze, hydrolýza sa dá potláčať prísadou neutrálne reagujúcich sodných a draselných soli. Ukázalo sa, že už aj samotná látka obsahujúca kvartérny dusík obmedzuje hydrolytickú degradáciu, takže prísada neutrálnych soli spravidla nie je potrebná. Je to výhoda, lebo neutrálne soli reakcie mierne spomaľujú. Alkalické prostredie reakciu spomaľuje, kyslé ju podporuje.

Popísanú úpravu vlákna je možné prevádzať v bežných textilných úpravnických zariadeniach, zvlášť vo farbiacich aparátoch. Pri teplotách nad 100 °C je potrebné reakciu prevádzať v autoklávoch. Úpravu je možné spojiť s farbením.

Priebeh reakcie je možné sledovať podľa popola vlákna. Alkalická soľ sulfoskupiny pri spaľovaní dáva síran sodný podľa rovnice:



Pri nematovanom vlákne popol je prakticky zhodný s obsahom síranu sodného, pri matovanom vlákne je potrebné v popole osobitne stanoviť buď kyslíčnik titaničitý, alebo síran sodný.

Keď sa na sulfoskupinu prostredníctvom kvartérneho dusíku naviáže organický kation, takáto sulfoskupina popol nedáva. Preto úbytok síranu sodného v popoli modifikovaného vlákna je mierou konverzie reakcie sulfoskupiny s organickým kationom.

Výhodou postupu podľa vynálezu je to, že sa jednoduchým spôsobom v sulfoskupine vymení alkalický kov za organický radikál, ktorý môže dávať sulfoskupine a tým aj vláknu nové vlastnosti. Nové modifikačné vlastnosti môžu zaisťovať zvlášť substituenty, ktoré môžu byť na radikáloch R_1 – R_4 .

Pre takéto úpravy je možné použiť napríklad textilné pomocné prostriedky s bakteriocidnými účinkami, s antistatickými účinkami, textilné pomocné prostriedky znižujúce horľavosť a podobne.

Príklad 1

Pre úpravy sa použilo polyetyléntereftalátové vlákno, modifikované s 2,25 mol % sodnej kyseliny 5-sulfoizoftalovej. Na úpravu sa použil textilný pomocný prostriedok s antistatickými vlastnosťami, ktorý pozostával z oxetylovaného kondezačného produktu kyseliny stearovej s etanolamínom, tento bol kvarternizovaný metylenchloridom. Pre tento textilný pomocný prostriedok v ďalšom texte sa používa skratka TPP. 100 g vlákna sa upravovalo v 1000 ml vody a autokláve pri teplote 120 °C. 1 hodinu za prísady 3 g/l prenášača, ktorý je dispergovaný naftalén s difenylom ako aj bez prenášača. Množstvo TPP sa menilo. Množstvo TPP sa udáva v % vzhľadom na vlákno. Konverzia sa sledovala podľa úbytku popola vlákna. Získali sa nasledovné výsledky.

Množstvo TPP, hmotn. %	Konverzia, %	
	bez prenášača	s prenášačom
1	5,6	10,3
2	12,3	16,1
4	17,7	20,9
8	21,5	24,4

Skúška ukázala, že modifikované vlákno chemicky reaguje s TPP obsahujúcim kvartérny dusík vo forme chloridu. Zároveň ukázala, že prítomnosť prenášača urýchľuje reakciu a zvyšuje konverziu.

Príklad 2

Skúška sa previedla rovnakým spôsobom a s rovnakými produktami ako v príklade 1, len sledoval sa časový priebeh reakcie. Použilo sa 8 hmotn. % TPP, ostatné podmienky boli rovnaké, ako v príklade 1. Získali sa nasledovné výsledky:

Doba, h	Konverzia %	
	bez prenášača	s prenášačom
1	21,5	34,4
2,5	35,5	46,5
4	45,6	48,1

Príklad 3

Postup bol ako v príklade 1 a 2, ale sledoval sa priebeh reakcie pri dvoch teplotách a pri menšom množstve TPP. Doba 1 hodina.

Získali sa nasledovné výsledky:

Množstvo TPP, hmotn. %	Konverzia, %	
	teplota 105 °C	teplota 135 MC
1	8,1	8,6
2	11,1	21,4
4	15,9	34,0
8	17,9	51,4

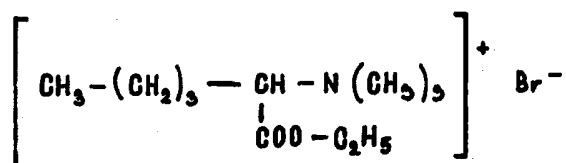
Príklad 4

Postupom popísaným v príklade 1 za použitia 5 hmotn. % TPP bol upravený úplet z polyesterového hodvábu modifikovaného sulfoskupinami. Úplet bol vypraný, vysušený. Súčasne bol rovnakým spôsobom prevedený slepý pokus, pri ktorom nebol pridaný antistatický prostriedok, ináč postup úpravy bol rovnaký.

Na elektrizačnom prístroji pre stanovovanie statického náboja typ EP 70 bol zmeraný statický náboj. Upravený úplet nemal žiadny statický náboj, úplet zo slepého pokusu vykazoval intenzitu elektrického póla 14 400 V/cm.

Príklad 5

Polyetyléntereftalátové vlákno, modifikované s 2,25 mol % sodnej soli kyseliny 5-sulfoizoftalovej sa upravovalo bakteriocídnym prostriedkom N - /α -karboxypentadecyl/-trimetylamónium bromid:



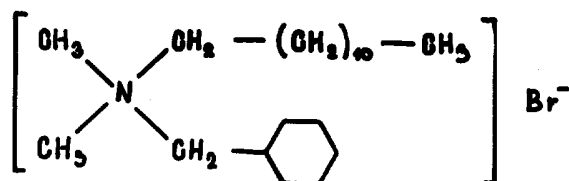
V autokláve sa k 100 g vlákna pridalo 1000 ml vody, 3 g/l prenášača ako v príklade 1, teplota pri reakcii 120 °C, doba 1 hodina, menilo sa množstvo bakteriocidného produktu. Po skončení úpravy sa obsah autoklávu ochladil a vlákno sa prepralo. Podľa úbytku popola vlákna sa určila konverzia reakcie. Získali sa nasledovné výsledky:

Množstvo bakteriocidného produktu, hmotn. %	Konverzia, %
0,5	6,1
1,0	9,1
2,0	32,6
5,0	32,0

Výsledky ukazujú, že za použitých podmienok sa asi v jednej tretine sulfoskupín nahradil alkalický kov bakteriocidným produktom.

Príklad 6

Za rovnakých podmienok a rovnakým postupom sa modifikované vlákno upravovalo bakteriocidným prostriedkom dimetylaurylbenzylamóniumbromid:

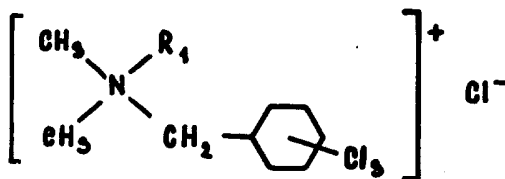


Získali sa nasledovné výsledky:

Množstvo bakteriocidného produktu, hmotn. %	Konverzia %
0,5	1,9
1	5,5
2	41,6
5	44,4

Príklad 7

Postupom ako v príklade 6 sa upravovalo vlákno bakteriocidným prostriedkom alkyldimetyltrichlórbenzylamóniumchlorid:



Jednalo sa o technický produkt, v ktorom R_1 je alkyl, v ktorom sa počet uhlíkov pohyboval v rozmedzí 14–16. Získali sa nasledovné výsledky:

Množstvo bakteriocidného produktu, hmotn. %	Konverzia, %
0,5	7,5
1	10,2
2	38,0
3	38,4
5	51,7

Príklad 8

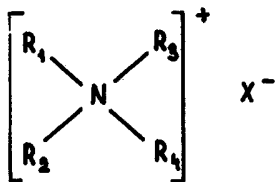
Postupom ako v príklade 6 sa upravovalo vlákno so síranom alkyldimetylphenylénamónia a koncentrácií 3 hmotn. %. Dosiahla sa konverzia 35 %.

Príklad 9

Polyetyléntereftalátové vlákno modifikované s 2,25 mol % sodnej soli kyseliny 5-sulfoizoftalovej sa upravovalo komerčným zmäččovacím prostriedkom Syntamin OC. Je to kationaktívny textilný prostriedok s kvartérnym dusíkom, ktorý ako anión obsahuje octan. V autokláve sa k 100 g vlákna pridalo 1000 ml vody, 5 g Syntaminu OC, a autokláv sa vyhrieval na 120 °C, 1 hodinu. Po skončení úpravy sa obsah autoklávu ochladil, vlákno sa prepralo. Podľa úbytku popola vlákna sa určila konverzia reakcie. Táto bola 5,2 %.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob náhrady alkalického kovu v sulfoskupine modifikovaných polyesterových vlákien organickým kationom vyznačený tým, že sa na vlákno pôsobí pri teplotách v rozmedzí 60 až 159 °C vodným roztokom zlúčeniny obecného vzorca:



o koncentrácii 0,1 až hmotn. %, kde X je anorganický anión, s výhodou chlorid, bromid, síran, alebo organický anión, s výhodou octan, R_1 až R_4 sú rovnaké alebo rôzne organické substituenty a to alkyly s počtom uhlíkov v hlavnom reťazi 1 až 30, polyglykoly s relatívnou molekulovou hmotnosťou do 600, fenily alebo benzyly.