



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

197683
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
D 01 F 1/10

(22) Prihlášené 03 11 77

(21) (PV 7173-77)

(40) Zverejnené 31 08 79

(45) Vydáno 28 02 83

(75)
Autor vynálezu

STŘEŠINKA JOZEF ing. CSc., TALIAN IGOR RNDr.,
PATUŠOVÁ ELENA, PRIEVIDZA, KOLLÁR IVAN ing. CSc.
a PIVOVARNÍČEK FRANTIŠEK ing., SVIT

(54) Spôsob modifikácie vlákien na báze celulózy alebo jej derivátov

Podľa tohto vynálezu sa vyrábajú modifikované celulóзовé vlákna pôsobením nového typu zosieťovacieho činidla, pričom nie je potrebné meniť základné technologické parametre procesu, pri súčasnom zvýšení užitočných vlastností finálneho produktu.

V súčasnosti, pri rýchlom rozvoji syntetických vlákien, sa tým viac stala aktuálnou požiadavka zlepšenia fyzikálno-mechanických vlastností vlákien a striží na báze celulózy. Doterajšie postupy riešili problém úpravy vlákien rôznymi spôsobmi, ako napríklad kyanoetyláciou, acetyláciou, éterifikáciou, tvorbou uretánov a pod., pričom ako zosieťovacie činidlá používali hlavne dusikaté preparáty. Do skupiny týchto látok sa zaraďujú dusikaté živice, z ktorých najznámejšie sú odvodené od močoviny, melamínu, etylénmočoviny, triazónu, propylénmočoviny, urónov a pod. Tieto reagujú s formaldehydom a inými aldehydmi za vzniku preparátov obsahujúcich jednu, dve alebo viac metylolových skupín. Preparáty s obsahom metylolových skupín reagujú buď medzi sebou alebo s celulózou, alebo sa zúčastňujú na obidvoch typoch reakcií. Na základe reakčného mechanizmu sa rozdeľujú preto na dve skupiny:

a) Produkty, ktoré reagujú predovšetkým medzi sebou a tvoria vo vlákne vo vode nerozpustné živice, pričom súčasne, aj keď

v menšej miere, reagujú s —OH skupinami celulózy ako zosieťovače. Do tejto skupiny patria známe preparáty metylolmočoviny a metylolmelamínu.

b) Preparáty, ktoré navzájom len veľmi ťažko reagujú, ale s —OH skupinami celulózy reagujú ľahko. Medzi tieto tzv. reaktívne živice patria deriváty cyklických močovín, ako napríklad dimetyloletylénmočovina, dimetyoldihydroxyetylénmočovina, dimetyoltriazón Robinson T., Lenz. Ber. **23**, 45-55 (1967); franc. pat. 1 414 187; austr. pat. 253 513, 223 722; brit. pat. 978 319; franc. pat. 1 306 451; jap. pat. 14 609 (1966) a iné.

Nemodifikované vlákna na báze derivátov celulózy majú rad nevýhod. Dochádza k zvýšenej savosti vody, keď vplyvom objemného substituenta nastáva oslabenie van der Waalsových síl, a tým aj zvýšené sekundárne napučiavanie a znížená pevnosť. U derivátov celulózy a ich zmesí určených pro vláknárnské technológie s následným textilným spracovaním tkáčskymi technológiami je potrebná modifikácia zosietením so spravidla podstatne vyšším stupňom zosietenia, aby sekundárny príjem vody dosiahol hranicu 100 %, prípadne nižšiu. Pri aplikácii zosieťovačov uvedených pod bodmi a) a b) je síce možné dosiahnuť túto hranicu, avšak za cenu zníženia niektorých pevnostných parametrov vlákna, najmä slu-

čkovej pevnosti. Strata slučkovej pevnosti znamená skrehnutie vlákna, jeho lámavosť a v dôsledku toho textilnú nespracovateľnosť. Príčinou uvedenej skutočnosti je zosietenie vlákna polyfunkčnými, avšak relatívne malými molekulami zosieťovacieho činidla, takže sa vytvoria „tvrdé“ spoje medzi jednotlivými makromolekulami celulózy.

Uvedené nedostatky sa odstraňujú podľa tohto vynálezu modifikáciou vlákien na báze celulózy alebo jej derivátov zosietením za prítomnosti katalyzátora, látok s avivážnymi účinkami a pufráčnymi činidlami, pričom zosieťovanie nemodifikovaných vlákien na báze celulózy alebo jej derivátov sa robí pôsobením metylovaných derivátov polyuretánov v množstve 1 až 10 % hmot. vo vodnom roztoku.

Podľa tohto vynálezu sa teda vyrábajú modifikované vlákna na báze celulózy alebo jej derivátov a ich zmesi zosietením za použitia dusíkatého zosieťovača nového typu, a to metylovaných derivátov polyuretánov. Jedná sa o zlúčeniny glykolov, diolov, resp. polyglykolov s viacfunkčnými, najčastejšie však difunkčnými izokyanátmi. Základná polymérna zlúčenina — polyuretán — môže obsahovať voľné —OH skupiny alebo voľné —NCO skupiny na základe použitého molárneho pomeru izokyanát: glykol. Prvý typ je rozpustný vo vode, druhý typ emulgovateľný vo vode. V následnom reakčnom stupni sa polyuretány podrobia metyloácii formaldehydom alebo paraformaldehydom. Takto pripravený zosieťovač sa aplikuje vo vodnom prostredí na vlákna a striž na báze celulózy alebo jej derivátov spolu s avivážnym prostriedkom, katalyzátorom a pufráčnym činidlom spôsobom sieťovania hlavne „na povrchu“, prípadne „vo hmote“.

Avivážnymi látkami najčastejšie bývajú produkty polyadície etylénoxidu na alkanolamíny, vyššie alifatické amíny, vyššie mastné kyseliny alebo vyššie mastné alkoholy. Sú to napr. Syntamin OC, Soromin SG, Slovaviv K, Slovaviv FG, Slovaviv OI, Slovaviv SG. Koncentrácia avivážnych prostriedkov sa pohybuje v rozmedzí 0,5 až 5 % hmot.

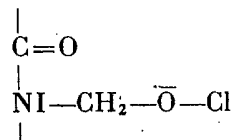
Katalyzátorom zosieťovania bývajú kyseliny organické alebo minerálne, alebo Lewisove kyseliny o koncentrácii 0,005 až 5 % hmot. v závislosti na druhu použitého katalyzátora a účinnosti sieťovacieho procesu. Ich množstvo u jednotlivých typov je limitované tak, aby nedochádzalo k deštrukcii vlákna. Sú to napr. kyselina p-toluénsulfónová, karboxymetylcelulóza, AlCl_3 , MgCl_2 , SnCl_2 , SbCl_2 , ZnBF_4 , kyselina chlór vodíková a pod.

Úlohou pufráčného činidla je udržať pH sieťovacieho roztoku pri hodnotách v rozmedzí 6,5 až 7,5. Používa sa močovina, urotropín, metaboritan amónny a iné.

Do roztoku pozostávajúceho z uvedených komponentov sa pridá striž z celulózy, prípadne derivátu celulózy, pričom zmáčací modul, tj. množstvo striže k množstvu sieťovacieho roztoku sa udržiava v rozmedzí 1 : 20. až

1 : 40. Roztok sa aplikuje najčastejšie pri teplotách 20 až 80 °C. Po dôkladnom zmáčaní striže sa prebytočný roztok odžmýka a striž sa vysuší pri teplotách cca 80 °C a tepelne upraví pri vyššej teplote po krátku dobu. Doba a teplota sa mení hlavne v závislosti na použítom katalyzátore. Tak napríklad AlCl_3 vyžaduje podstatne kratšie doby a vyššie teploty tepelnej úpravy (kondenzácie) ako napríklad MgCl_2 . Teplota kondenzácie sa však spravidla pohybuje od 80 až 130 °C a doby sušenia od 10 min. po 3 hod., pričom konverzia aktívnych zložiek roztoku, ktorý ostáva po odstredení vo vlákne je v závislosti od druhu modifikačnej zmesi 76 až 89 %, podľa obsahu dusíka vo vlákne.

Takto upravené vlákno sa vyznačuje výrazne lepšími fyzikálno-mechanickými vlastnosťami, najmä nižším sekundárnym príjmom vody až o 100 %, vyššou pevnosťou za sucha až cca 2,5 cN/dtex, vyššou mokrou pevnosťou až 1,2 až 1,5 cN/dtex a vlákno pritom nie je krehké a hodnoty slučkovej pevnosti neklesajú pod 0,6 cN/dtex. Ďalej vlákno modifikované podľa tohto vynálezu sa vyznačuje podstatne nižšou retenciou chlóru a vplyvom uretánového dusíka podstatne vyššou afinitou voči substantívnym farbivám, ako aj tým, že zosieťovač sa z vlákna nevypiera, o čom svedčí meranie sekundárneho napučievania, ktoré ani po 6-násobnej vývarke horúcou vodou po dobu 10 min. sa nemení. Príčinou vyššej stability tohto zosieteného materiálu voči vývarke je v zásade iný charakter väzby ako u iných acetálových typov zlúčenín. Chemická väzba medzi celulózou a metylovaným polyuretánom je spôsobená väzbou



ktorá vplyvom susedstva karbonylovej skupiny v polyuretánovom reťazci je podstatne silnejšia ako väzba



u celulóзовých formálov.

Príklad 1

Do 1 l trojhrdlej banky opatrenej miešadlom, spätným chladičom a teplomerom sa predloží polyetylénglykol 1 000 v množstve 300 g. Po jeho roztavení a vytemperovaní na 80 °C sa za stáleho miešania pridá toluéndiizokyanát v množstve 34 g. Teplota reakčnej zmesi sa v priebehu pridávania reguluje chladením. Po pridaní všetkého toluéndiizokyanátu sa udržiava reakčná zmes 2 hod. pri 80 °C, aby vyreagovali aj stopy izokyanátu. K vytvorenému polyuretánu sa potom pridá trimetylbenzylamónium hydroxid (37,6 %-ný roztok v metanole) v množstve 8 g a vodný

roztok formaldehydu (o koncentrácii 36 až 37 % HCOH) v množstve 58 g a reakčná zmes sa ďalej udržiava po dobu 5 hod. pri 80 °C. Po ukončení reakcie sa pridá kyselina octová v množstve 1,2 g na neutralizáciu pridaného trimetylbenzylamónium hydroxidu a pH roztoku sa upraví na 6,5 až 7. Nakoniec sa zriedi produkt vodou na obsah sušiny 50 % hmot.

Takto pripravený zosieťovač má obsah viazaného formaldehydu 0,78 %, obsah voľného formaldehydu 1,58 % hmot., pričom výťažok metylolácie je 33,05 % hmot. na formaldehyd. Voľný formaldehyd možno odstrániť jeho vydestilovaním z reakčnej zmesi na rotačnej vákuovej odparke.

Príklad 2

Postupuje sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že namiesto vodného roztoku formaldehydu sa pridáva paraformaldehyd v množstve 20 g. Takto pripravený metylovaný polyuretán má obsah viazaného formaldehydu 1,35 %, obsah voľného formaldehydu 1,30 %, pričom výťažok metylolácie je 50,9 % hmot.

Príklad 3

Postupuje sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že namiesto trimetylbenzylamónium hydroxidu sa použil ako katalyzátor K_2CO_3 v množstve 1,76 g. Množstvo kyseliny octovej potrebnej na neutralizáciu K_2CO_3 sa zmenilo na 2,13 g.

Takto pripravený metylovaný polyuretán má obsah viazaného formaldehydu 1,49 % hmot., obsah voľného formaldehydu 0,32 % hmot., pričom výťažok metylolácie je 82,3 % hmot.

Príklad 4

Postupuje sa ako v príklade 3 s tým rozdielom, že namiesto vodného roztoku formaldehydu sa pridáva paraformaldehyd v množstve 12,71 g. Pripravený metylovaný polyuretán má obsah viazaného formaldehydu 0,94 % hmot., voľného formaldehydu 0,87 % hmot., pričom výťažok metylolácie je 51,9 % hmot.

dehydu sa pridá paraformaldehyd v množstve 12,71 g. Pripravený metylovaný polyuretán má obsah viazaného formaldehydu 0,94 % hmot., voľného formaldehydu 0,87 % hmot., pričom výťažok metylolácie je 51,9 % hmot.

Príklad 5

Do 1 l trojhrdlej banky opatrenej miešadlom, spätným chladičom a teplomerom sa predloží monoetylenglykol v množstve 150 g a vyhreje sa na 80 °C. Za miešania a chladenia sa pridáva pri tejto teplote hexametyléndiizokyanát. Po pridaní všetkého izokyanátu sa reakčná zmes udržiava ešte 2 hod. pri 80 °C. Po tomto čase je % NCO = 0. K vytvorenému polyuretánu sa potom pridá K_2CO_3 v množstve 5,5 g a 42,4 g formaldehydu o koncentrácii 37,3 %. Reakčná zmes sa 5 hod. zahrieva na 80 °C za stáleho miešania. Po uplynutí tejto reakčnej doby sa pridá kyselina octová v množstve 4,7 g a 257 g H_2O . Reakčná zmes sa ochladí. Takto pripravený metylovaný polyuretán má obsah viazaného formaldehydu 5,39 % hmot., obsah voľného formaldehydu 1,0 % hmot., pričom výťažok metylolácie je 84,35 % hmot.

Príklad 6

Na 20 g hydroxyetylcelulózy sa striže pripravenej postupom obvyklým pri príprave viskózovej striže sa pôsobí zmesou 3,52 g zosieťovača pripraveného postupom podľa príkladu 5, 1,03 g aviváže (Syntamín OC), 0,4 g urotropínu a katalyzátora. Táto zmes sa pripraví tak, že za intenzívneho miešania sa uvedené komponenty rozpustia v 400 ml destilovanej H_2O pri 60 °C. Hydroxyetylcelulóza sa zmáča pripravenou zmesou po dobu 2 až 3 min. Nakoniec sa odžmýka a vysuší 3 hod. pri teplote 60 °C. Tepelne sa upraví po dobu 10 min. pri 100 °C.

Zhodnotenie vplyvu jednotlivých katalyzátorov na sieťovací efekt je zrejme z tabuľky 1:

Katalyzátor	Jemnosť dtex	P_k cN/dtex	P_m cN/dtex	T_k %	T_m %	P_{sl} cN/dtex	SN %	Navážka kataly- zátora [g]
$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	2,40	1,09	0,48	7,2	10,8	0,35	119	5,93
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	2,09	1,29	0,64	6,8	13,7	0,37	123	6,99
$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	2,25	1,78	0,57	12,2	20,3	0,51	208	5,18
$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	2,20	1,56	0,55	7,6	14,8	0,44	160	3,90
$ZnCl_2$	2,15	1,36	0,52	8,4	12,5	0,47	107	3,31
$SbCl_3$	2,14	1,70	0,64	16,6	18,5	0,52	192	3,28
$AlBr_3$	2,15	1,31	0,67	13,3	16,8	0,35	131	3,28

Poznámka: P_k = pevnosť klimatizovaná
 P_m = pevnosť mokrá
 T_k = ťažnosť klimatizovaná
 T_m = ťažnosť mokrá
 P_{sl} = pevnosť slučková
 SN = sekundárne napučívanie

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob modifikácie vlákien na báze celulózy alebo jej derivátov zosietením za prítomnosti katalyzátora, látok s avivážnymi účinkami a pufračnými činidlami, vyznačujúci sa tým, že zosieťovanie nemodifikovaných vlákien

na báze celulózy alebo jej derivátov sa robí pôsobením metylovaných derivátov polyuretánov v množstve 1 až 10 % hmot. vo vodnom roztoku.