



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

211046

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³
D 01 F 1/10

/22/ Prihlášené 20 02 80
/21/ /PV 1170-80/

(40) Zverejnené 30 06 81

(45) Vydané 15 04 83

(75)

Autor vynálezu

SVOBODA JOZEF ing. CSc., TALIAN IGOR RNDr., PRIEVIDZA,
MACHO VENDELÍN ing. DrSc., NOVÁKY, KOLLÁR IVAN ing. CSc.,
PIVOVARNÍČEK FRANTIŠEK ing., SVIT

(54) Spôsob výroby modifikovaných celulóзовých vlákien

Ako sieťovadlá pre modifikáciu vlákien na báze celulózy sa podľa tohto vynálezu používajú triazínaldehydické živice, rozpustné v alkalickom roztoku celulózy a/alebo hydroxyalkylcelulózy a nerozpustné v zvlákňovacích a pracovných kúpeľoch. Tieto sieťovadlá obsahujú okrem $-CH_2OH$ a $-CH_2OR$ skupín tiež $-COOH$ skupiny. Pripravujú sa kondenzáciou aminotriazínov /najčastejšie melamínu/ s aldehydmi /najčastejšie formaldehydu/ v pomere 1:1 až 6 mól/mól v alkalickom prostredí, nasledujúcou éterifikáciou nižšími alifatickými alkoholmi a estermi alifatických hydroxykarboxylových kyselín a konečne alkalickou hydrolyzou esterov.

Tieto sieťovadlá sa aplikujú na bežnom zariadení, účinok sa urýchli prítomnosťou Lewisových kyselín v avivážnom roztoku.

Výhody použitia týchto typov sieťovacích činidiel: zosietenie sa uskutočňuje v hmotnosti, sieťovacie činidlo sa nevypiera, zlepšujú sa fyzikálno-mechanické vlastnosti vlákna v suchom, i v mokrom stave, vyfarbitelnosť, energetická a materiálová bilancia procesu.

Vynález sa týka spôsobu výroby modifikovaných celulóзовých vlákien, ktoré v porovnaní s nemodifikovanými sú i za mokra o 50 až 70 % pevnejšie, pričom na modifikáciu sa používajú technicky dostupné sietovacie činidlá, na báze petrochemických surovín a medziproduktov.

Modifikácia vlákien na báze celulózy zosietením má za následok výrazné zlepšenie fyzikálno-mechanických vlastností týchto vlákien a to zníženie sekundárneho napučania a zvýšenie pevnosti za mokra. Požiadavka zlepšenia fyzikálno-mechanických parametrov vystupuje zvlášť naliehavo u vlákien na báze hydroxyetylcelulózy, kde vplyvom hydrofilného substituenta dochádza k zvýšenému príjmu vody u vytvoreného vlákna oproti klasickým viskóзовým vláknám. To sa prejavuje výrazne vyššou hodnotou sekundárneho napučovania a poklesom pevnosti týchto vlákien najmä v mokrom stave. Sietovaním, t.j. chemickou reakciou voľných OH-skupín celulózy s činidlom, sa zabráňuje vzdialeniu jednotlivých reťazcov makromolekúl vplyvom sekundárneho príjmu vody. Modifikácia celulóзовých vlákien sietovaním sa uskutočňuje v hmote alebo na povrchu vlákien, prípadne kombináciou, resp. modifikáciou týchto postupov.

Ako sietovacie činidlá sa na úpravu vlákien používajú napr. vinylové polyméry /USA pat. 3 377 301; Franc. pat. 1 341 209/, fenolformaldehýdové živice, melamínformaldehýdové živice /V. Brit pat. 884 550; NSR pat. 844 634; USA pat. 654 715; USA pat. 3 684 343; DAS 1 044 345/ a ďalšie látky.

Spoločnou nevýhodou uvedených typov modifikátorov je skutočnosť, že v procese zvlákňovania a prania striže sa z nich veľká časť vyplavuje a do procesu tepelnej úpravy vlákna prichádza iba malý zlomok. Tým sa zhoršuje materiálová bilancia procesu i znečistenie koagulačných a plastifikačných kúpeľov zvlákňovacej linky.

Podľa československého autorského osvedčenia 137 804 je možné odstrániť uvedené nevýhody použitím sietovacích činidiel, ktoré obsahujú karboxylové skupiny a tiež -OH, príp. -OR skupiny a majú vhodnú molekulovú hmotnosť, následkom čoho sú rozpustné v roztoku celulózy a/alebo jej derivátov a nerozpustné v koagulačnom a zvlákňovacom kúpeli. Tieto činidlá, rozpustené v roztoku celulózy a/alebo jej derivátov koaguluju a zvlákňuju sa súčasne s celulózou a/alebo jej derivátmi a temer bez zvyšku sa stávajú súčasťou hmoty vlákna, pretože ani v pracom kúpeli sa z vlákna prakticky nevypierajú. Ako sietovacie činidlá tohto typu možno /Čs. autor. osvedč. 187 804/ použiť rezolkarbónové živice a/alebo ich soli v množstve s výhodou 10 až 30 % hmot. počítané na alfa-celulózu. Avšak tento spôsob navyčerpáva všetky možnosti a navyše je limitovaný surovinovými zdrojmi.

Podľa tohto vynálezu spôsob výroby modifikovaných celulóзовých vlákien, hlavne sietovaných vlákien viskóзовých a/alebo alkalir rozpustných hydroxyalkylcelulóзовých pôsobením modifikátorov a/alebo sietovacích činidiel spravidla spojený so zvlákňovaním a sietovaním, sa uskutočňuje tak, že na východiskové suroviny celulóзовých vlákien, s výhodou rozpustené v roztoku hydroxidu alkalického kovu, ako hydroxyalkylcelulózu a/alebo xantogenát celulózy, sa pôsobí ako modifikátorom a/alebo sietovacím činidlom karboxylickou aminotriazínovou živinou alebo zmesou karboxylických aminotriazínových živíc a/alebo ich solí, rozpustných v alkalickom roztoku celulózy a/alebo hydroxyalkylcelulózy, nerozpustných v prostredí, v ktorom sa uskutočňuje koagulácia a plastifikácia, v množstve 0,5 až 50 % hmot., s výhodou 2 až 20 % hmot., počítané na alfa-celulózu, pričom vytvorený roztok sa zvlákňuje pri teplote 20 až 100 °C, s výhodou 50 až 60 °C a po dĺžení a vypraní vodou sa vlastné sietovanie uskutočňuje pri teplote 50 až 120 °C, s výhodou 90 až 110 °C, s výhodou za prítomnosti katalyzátora.

Výhodou spôsobu podľa tohto vynálezu okrem širokej technickej dostupnosti východiskových surovín je vyšší účinok na zlepšenie fyzikálno-mechanických vlastností vlákien. Ďalej možnosť uskutočňovať spôsob výroby na bežných výrobných zariadeniach a nižšie spotreba energií, vzhľadom na potrebu nižších teplôt sietovania. Okrem toho, neznehodnocuje sa koagulačný a plastifikačný kúpeľ a v neposlednom rade, zlepšuje sa vyfarbiteľnosť zásaditými farbivami.

Modifikácie vlákien na báze celulózy, resp. hydroxyalkylcelulózy v hmote sa podľa tohto vynálezu uskutočňuje tak, že do roztoku xantogenátu celulózy alebo hydroxyalkylcelulózy v alkalickom hydroxide sa ešte pred vlastným procesom zvlákňovania pridáva modifikačné činidlo v množstve 0,5 až 50 % hmot., s výhodou 2 až 20 % hmot., počítané ako sušina modifikačného činidla, na alfa-celulózu. Homogénny roztok uvedeného zloženia prechádza procesom zvlákňovania pri teplote 30 až 100 °C, s výhodou 50 až 60 °C tak, že sieťovacie činidlo ostáva vo vytvorenom vlákne a v nasledovnom procese tepelnej úpravy pri 80 až 120 °C, s výhodou 90 až 110 °C vytvára samo so sebou alebo s makromolekulou celulózy trojrozmernú sieť, ktorá silou chemickej väzby bráni voľnému pohybu makromolekúl celulózy, resp. jej derivátu.

Úprava týmto spôsobom má výhodu pred povrchovou úpravou striží na báze celulózy vo svojej trvanlivosti. Pri vodnej a vodnoalkalickej vývarke striže upravenej v hmote sa dosahuje podstatne vyšších stálostí úpravy, ako pri úprave na povrchu. Ako sieťovacie činidlá rozpustné v roztoku celulózy a/alebo jej derivátov a nerozpustné v koagulačnom a zvlákňovacom kúpeli, sa používajú niektoré typy melamínoaldehydových živíc, obsahujúcich v molekulách, resp. v makromolekulách okrem $-CH_2OH$ a $-CH_2OR$ skupín tiež $-COOH$ skupiny.

Teda používané modifikátory, resp. sieťovacie činidlá podľa tohto vynálezu predstavujú skupinu melamínoaldehydických živíc, obsahujúcich karboxylové skupiny, ktoré sa rozpúšťajú v alkáliách za vzniku solí rovnako dobre ako ich alkalické alebo amónne soli, na rozdiel od rozpustnosti vo vodnom alebo vodnokyslom prostredí, v ktorom sú nerozpustné alebo len veľmi obmedzene rozpustné. Ich sieťovacia schopnosť je daná tiež obsahom $-CH_2OH$ a CH_2OR skupín. Príprava týchto látok je známa napr. z Franc. pat. 1 544 219 v súvislosti s ich použitím v oblasti náterových látok. Uvedené sieťovacie činidlá resp. modifikátory sa získajú z nízkomolekulových melamínoaldehydických kondenzátov, obsahujúcich najmenej jeden mól étericky viazaného alkoholu éterifikáciou estermi hydroxykarbónových kyselín.

Tieto karboxylické živice na báze aminotriazínov, najčastejšie melamínu sa pripravujú reakciou aminotriazínov s aldehydmi, prednostne s formaldehydom, pričom pomer aldehydu k aminotriazínu je 1 až 6 mól/mól, v prípade formaldehydu a melamínu 5 až 6 mól/mól. Kondenzácia prebieha vo vodnoalkalickej prostredí /napr. roztok Na_2CO_3 / pri pH 8 až 9. Vzniknutý metylolaminotriazín /u melamínu penta-, prípad. hexametylolmelamín/ reaguje v kyslom prostredí / H_2SO_4 , HCl , katex/ s 3 až 4 mólmi alifatického alkoholu C_1 až C_8 , príp. s ich zmesou. Produkty éterifikácie metylolaminotriazínov sa ďalej éterifikujú v zostávajúcich $-CH_2OH$ skupinách esterom alifatickej hydroxykarboxylovej kyseliny C_2 až C_{18} s alifatickým alkoholom C_1 až C_4 . Je potrebné, aby použitá hydroxykarboxylová kyselina mala $-OH$ skupinu na primárnom alebo sekundárnom uhlíku. Nakoniec sa ester zmydelní alkalickým lúhom a vzniknutá soľ sa priamo použije ako modifikátor, prípadne sa z nej minerálnou kyselinou uvoľní karboxylická živica.

Pre syntézu modifikátorov vlákien na báze celulózy sú vhodné z aldehydov okrem formaldehydu tiež acetaldehyd a propionaldehyd, príp. látky, ktoré aldehydy poskytujú /napr. paraformaldehyd, trioxymetylén/. Z aminotriazínov sa používa najmä melamín. Ako alkoholy pre éterifikáciu alkyloxaminotriazínov sa osvedčujú metanol, etanol, propanol, izopropylalkohol, butanol, izobutylalkohol, isanol /produkt oxosyntézy propylenu/ a podobne. Tieto alkoholy sú vhodné aj pre esterifikáciu použitých hydroxykarboxylových kyselín, z ktorých sa používajú najmä kyselina hydroxyoctová /glykol/ a kyselina mliečna.

Ďalšia podrobnosť syntézy modifikátorov vyplývajú z príkladov. Výsledný modifikátor /sieťovacie činidlo/ sa aplikuje vo forme monoméru a/alebo nízkomolekulárneho predkondenzátu.

Nové typy sieťovacích činidiel, resp. modifikátorov podľa tohto vynálezu možno aplikovať buď priamo ako reakčný produkt alebo po izolácii. Reakčný produkt obsahuje modifikátory väčšinou vo forme alkalických solí, ale nevylučuje sa možnosť, že niektoré karboxylové skupiny sú voľné. Pri ďalšom spracovaní je možné ich získať ako voľné kyseliny, prípadne vo forme iných žiadaných solí. Postupom podľa tohto vynálezu možno aplikovať aj zmesi chemicky rozdielnych modifikátorov uvedeného druhu, rôzne typy ich solí ap.

V aplikačnom prostredí, ktoré obsahuje alkalické hydroxidy, najmä hydroxid sodný, prechádzajú modifikátory prevažne na alkalické soli v tomto prostredí dobre rozpustné. Pri zvlákňovaní v kyslom kúpeli sa z týchto solí uvoľňujú hlavne príslušné kyseliny, obmedzene rozpustné v prostredí kúpeľa.

Proces zvlákňovania s použitím sietovacích činidiel podľa tohto vynálezu možno uskutočniť postupom bežným pri viskóзовých vláknoch bežne používanom zariadení. Pripravené vlákno sa obvykle upraví do formy strižie, ktorá po praní a odstredení sa avivuje bežnými typmi avivážnych prostriedkov, ako sú napr. Syntamin OC, Slovaviv K, Slovaviv FG, Slovaviv OI, Slovaviv SG, Soromin SG. Najčastejšie sú to produkty polyadície etylénoxidu na alkanolamíny, vyššie alifatické amíny, vyššie mastné kyseliny alebo vyššie mastné alkoholy. Koncentrácia avivážneho prostriedku sa obvykle pohybuje v hraniciach 0,5 až 5 % hmot.

Do aviváže sa môžu pridať Lewisové kyseliny /napr. $\text{Al/NO}_3/2$, FeCl_3 , MgCl_2 apod./ alebo ich zmes, ktoré účinnok sietovacieho činidla katalyticky urýchlia. Pridávajú sa v množstve 0,005 až 5 % hmot. k avivážnemu roztoku.

Teplnou úpravou, nasledujúcou po procese zvlákňovania a dodatočnej úpravy sa dosiahne doreagovanie sietovacieho činidla. Tým sa výrazne zlepši pevnosť vlákna v suchom a najmä v mokrom stave i odolnosť opakovanej vodnej alebo vodnoalkalickej vývarke. Vývarkou sa sekundárne napučanie nielen nezväčšuje, ale v niektorých prípadoch sa dokonca znižuje.

Ďalšie podrobnosti spôsobu, ako aj ďalšie výhody sú zrejmé z príkladov.

P r í k l a d 1

A/ 126 g melamínu, 645,1 g vodného roztoku formaldehydu o konc. 37,2 % hmot. a 1 g Na_2CO_3 sa v trojhrdlej banke za miešania pri teplote 90 °C ponechá 10 min reagovať, potom sa pridá 794,5 g etanolu o konc. 96,4 % hmot. Vznikne suspenzia hexametylolmelamínu, ktorá sa po ochladení na 25 °C filtruje za vákuu na Büchnerovom lieviku. Izolovaný produkt sa vysuší pri laborátornej teplote.

B/ 306 g hexametylolmelamínu /produkt A/, tj. 1 mól, 300 g n-butylalkoholu /4 móly/ 292 n-butyllaktátu /2 móly/, 0,2 g p-toluensulfónovej kyseliny a 60 cm³ n-heptánu sa za miešania vyhrejú v banke na teplotu 80 °C. Počas zahrievania sa azeotropicky s n-heptánom vydestiluje 108 g vody. Po vyčistení roztoku sa za vákuu oddestiluje n-heptán a nezreagovaný n-butanol. Pridá sa 200 cm³ 5 N NaOH a zmes sa zahrieva počas 1 hod. pri teplote 90 °C. Takto pripravený produkt možno aplikovať priamo alebo po vyzrážaní voľnej polymérnej kyseliny 200 cm³ 5N HCl a vyextrahovaní do n-butanolu ako roztok s obsahom 50 % hmot. sušiny.

P r í k l a d 2

DO 7%-ného roztoku hydroxyetylcelulózy v 7%-nom vodnom NaOH sa pridá produkt B/ podľa príkladu 1. Zmes sa dôkladne zhomogenizuje, po vychladení približne na 10 °C a odvzdušnení sa zvlákňuje na bežnom zariadení pre výrobu viskóзовých vlákien do síranového zvlákňovacieho kúpeľa obvyklého zloženia. Vlákno sa po praní avivuje vodným roztokom, ktorý obsahuje 2 % hmot. Syntaminu OC a 0,5 % hmot. AlCl_3 . Po vyzrážaní aviváže sa avivované vlákno vysuší na klimatizovanú vlhkosť a počas 10 min tepelne upraví pri teplote 110 °C. Výsledné fyzikálno-mechanické vlastnosti vlákien pripravených za rôznych podmienok sú uvedené v tabuľke 1.

T a b u l k a 1

Fyzikálno-mechanické vlastnosti vlákien podľa príkladu 2.

Číslo pokusu	% modifikátora na HEC ^x	liter dtex	P _k cN/dtex	P _m cN/dtex	t _n %	t _m %	P _{sl} cN/dtex	SN %
1	2	2,56	1,96	0,64	14,38	19,18	0,64	192
2	5	2,43	1,94	0,86	14,08	20,06	0,61	171
3	10	2,82	2,18	1,12	14,15	21,08	0,58	156
4	15	2,37	2,15	1,01	13,96	19,12	0,52	120
5	20	2,18	2,13	1,13	13,36	18,13	0,54	103
6	25	2,12	2,26	1,18	12,08	16,16	0,32	78

HEC^x - hydroxyetylcelulóza

Hydroxyetylcelulózová striž modifikovaná podľa pokusu č. 4 sa podrobila vodnej vývarke počas 4 hod. Výsledky SN vzoriek vlákien, odoberaných 1 hod, uvádza tabuľka 2.

T a b u l k a 2

Hodnoty SN vlákien pokusu č. 4 po vodnej vývarke

čas /hod/	1	2	3	4
SN /%/	118	118	116	106

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob výroby modifikovaných celulózových vlákien, hlavne sieťovaných vlákien, viskózných a/alebo alkalirozpustných hydroxyalkylcelulózových pôsobením modifikátorov a/alebo sieťovacích činidiel, spravidla spojený so zvlákňovaním a sieťovaním, vyznačujúci sa tým, že na východiskové suroviny celulózových vlákien, s výhodou rozpustené v roztoku hydroxidu alkalického kovu, ako hydroxyalkylcelulózu a/alebo xantogenát celulózy, sa pôsobí ako modifikátorom a/alebo sieťovacím činidlom karboxylickou aminotriazínovou živicom alebo zmesou karboxylických aminotriazínových živíc a/alebo ich solí, rozpustných v alkalickom roztoku celulózy a/alebo hydroxyalkylcelulózy, nerozpustných v prostredí, v ktorom sa uskutočňuje koagulácia a plastifikácia, v množstve 0,5 až 50 % hmot., s výhodou 2 až 20 hmot., počítané na alfa-celulózu, pričom vytvorený roztok sa zvlákňuje pri teplote 20 až 100 °C, s výhodou 50 až 60 °C a po dĺžení a vypraní vodou sa vlastné sieťovanie uskutočňuje pri teplote 50 až 120 °C, s výhodou 90 až 110 °C, s výhodou za prítomnosti katalyzátora.

2. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že modifikátor a/alebo sieťovacie činidlo má číslo zmydelnenia 80 až 300 mg KOH/g sušiny, s výhodou 100 až 200 mg KOH/g sušiny.

3. Spôsob podľa bodu 1 a 2, vyznačujúci sa tým, že modifikátor a/alebo sieťovacie činidlo obsahuje v 1 móle 1 až 5 základných jednotiek aminotriazínu a priemerne 1 až 5 mólov s výhodou 2 až 4 móly naviazaného aldehydu na jedno aminotriazínové jadro.

4. Spôsob podľa bodu 1 až 3, vyznačujúci sa tým, že karboxylická aminotriazínová živica alebo zmes týchto živíc ako modifikátora a/alebo sieťovacie činidlo sa aplikuje vo forme alkalických amónnych a/alebo alkylamóniových solí.

5. Spôsob podľa bodu 1 až 4, vyznačujúci sa tým, že katalyzátorom okrem sieťovania je aspoň jedna Lewisová kyselina v množstve 0,005 až 5 % hmot.