



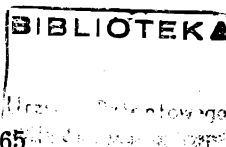
Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 04.V.1964 (P 104 484)

Pierwszeństwo:

Opublikowano:

25.V.1965



Kl. 20 b, 3/65

MKP D 01 f, 7/02

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Wacław Sopiela, mgr inż. Jerzy
Cypriak, mgr inż. Teresa Kapecka

Właściciel patentu: Instytut Włókien Sztucznych i Syntetycznych, Łódź,
(Polska)

Sposób chemicznej obróbki włókien z polialkoholu winylowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób acetalowania włókien z polialkoholu winylowego lub jego kopolimerów zawierających co najmniej 80% molowych jednostek alkoholu winylowego. W procesie wytwarzania włókien z polialkoholu winylowego metodą moką, jednym z podstawowych procesów jednostkowych jest chemiczna obróbka włókien aldehydami, a zwłaszcza formaldehydem. W rezultacie tej obróbki część grup hydroksylowych polialkoholu winylowego wchodzi w reakcję z aldehydem tworząc acetale. Proces ten, zwany acetalowaniem, podwyższa odporność włókien z polialkoholu winylowego na działanie gorącej wody.

Znane jest wiele sposobów acetalowania, jednak dotychczas największe znaczenie przemysłowe zyskała reakcja acetalowania włókien z polialkoholu winylowego formaldehydem. Stopień acetalacji polialkoholu winylowego formaldehydem, któryby zapewniał włóknom odporność na działanie gorącej wody, nie może być niższy od 35—40% molowych.

Powszechnie stosowana kąpiel acetalująca jest roztworem wodnym zawierającym 2—6% formaldehydu, 10—20% kwasu siarkowego i 5—25% siarczanu sodowego. W dotychczas stosowanych metodach czas trwania procesu acetalowania formaldehydem włókien z polialkoholu winylowego przy stosowaniu wymienionej kąpieli wynosi 15—120 minut. Czas trwania reakcji acetalowania ma za-

2

sadnicze znaczenie w procesie prowadzonym sposobem ciągłym. Przyspieszenie tej reakcji i skrócenie czasu koniecznego do osiągnięcia optymalnego stopnia zacetalowania włókien pozwala na poważne uproszczenie konstrukcji i zmniejszenie wymiarów aparatury służącej do acetalowania oraz usprawnia proces produkcji włókien z polialkoholu winylowego.

Jak wiadomo, na szybkość reakcji acetalowania w zasadniczy sposób wpływają trzy parametry: temperatura procesu, stężenie formaldehydu i stężenie katalizatora w kąpieli acetalującej. Przyspieszenie procesu przez podwyższenie temperatury lub stężenia formaldehydu jest ograniczone ze względu na fakt, że w obydwu przypadkach bardzo wzrastają straty formaldehydu ulatniającego się z kąpieli.

Podwyższenie powyżej 20% stężenia kwasu siarkowego, który jest katalizatorem reakcji, pozwala wprowadzić na skrócenie czasu acetalowania poniżej 15 minut, wpływa jednak niekorzystnie na właściwości mechaniczne włókien z polialkoholu winylowego, przy czym im wyższe stężenie kwasu siarkowego w kąpieli, tym mniejszą elastyczność i wytrzymałość wykazują acetalowane włókna.

Dodatkową wadą tego sposobu jest częściowa utrata struktury włóknistej i ciemnienie włókna podczas suszenia w temperaturze 105°C, aż do zabarwienia ciemnobrunatnego.

Mysłą przewodnią wynalazku jest przyspieszenie procesu acetalowania bez zmniejszenia wytrzymałości włókna i jego odporności termicznej, przez zastosowanie kompozycji katalizatora ze związkiem aktywującym jego działanie.

Stwierdzono, że pewne związki nie będące katalizatorami reakcji acetalowania, lub posiadające ograniczone działanie katalizujące, jak na przykład chlorek cynkowy, chlorek wapniowy, chlorek glinowy, p-toluenosulfonian sodowy i inne dodane w niewielkich ilościach do kąpieli acetalującej zawierającej kwas siarkowy, znacznie przyspieszają proces acetalowania włókien.

Stwierdzono również, że dodatek tych związków do kąpieli acetalującej zawierającej 2—6% formaldehydu, 10—20% kwasu siarkowego i 5—25% siarczanu sodowego nie wpływa na pogorszenie właściwości włókien w takim stopniu, jak podwyższenie stężenia kwasu siarkowego.

W celu przeprowadzenia acetalowania sposobem według wynalazku włókno z polialkoholu winylowego obrabiane termicznie acetaluje się kąpielą wodną zawierającą 2—6% formaldehydu, 10—20% kwasu siarkowego, 5—25% siarczanu sodowego i 0,1—10% chlorków metali dwuwartościowych jak na przykład chlorku cynkowego, chlorku wapniowego, chlorku kadmowego względnie chlorków metali trójwartościowych jak na przykład chlorku glinowego względnie soli sodowej lub potasowej kwasów arylosulfonowych, względnie samych kwasów arylosulfonowych. Proces acetalacji prowadzi się w temperaturze 50—85°C, w czasie 1—15 minut.

Po procesie acetalacji sposobem według wynalazku, dalsze fazy produkcyjne włókien z polialkoholu winylowego prowadzi się według znanych metod.

Przykład I. Włókno z polialkoholu winylowego o stopniu polimeryzacji 1600, obrabiane termicznie w temperaturze 220°C acetaluje się kąpielą o składzie: 2% chlorku cynkowego, 15% kwasu siarkowego, 15% siarczanu sodowego i 4% formaldehydu w temperaturze 75°C. Po upływie 10 minut stopień acetalacji wynosi 40,8% molowych. Wytrzymałość wytworzonego włókna na rozerwanie wynosiła 5,39 G/den. Dla porównania acetalowano także samo włókno kąpielą o składzie: 17% kwasu siarkowego, 15% siarczanu sodowego i 4% formaldehydu, w temperaturze 75°C, w takim samym czasie 10 minut. Wytworzone włókno ma stopień

acetalacji = 39,0% molowych, a jego wytrzymałość na rozerwanie wynosi 4,81 G/den.

Przykład II. Termicznie obrabiane jak w przykładzie 1. włókno acetaluje się kąpielą o składzie: 2% chlorku glinowego, 17% kwasu siarkowego, 15% siarczanu sodowego i 4% formaldehydu w temperaturze 75°C, w czasie 10 minut. Stopień acetalacji włókna wynosił 45,6% molowych, a wytrzymałość na rozerwanie 5,06 G/den.

Dla porównania próbka tego samego włókna acetalowana kąpielą o składzie: 20% kwasu siarkowego, 15% siarczanu sodowego i 4% formaldehydu w identycznym czasie i takiej samej temperaturze miała stopień zacetalowania = 43,2% molowych, oraz wytrzymałość na rozerwanie = 4,93 G/den.

Przykład III. Włókno jak w przykładzie 1. acetaluje się w kąpiel o zawartości 5% p-toluenosulfonianu sodowego, 17% kwasu siarkowego, 15% siarczanu sodowego i 4% formaldehydu w temperaturze 75°C, w czasie 10 minut. Otrzymuje się włókno o stopniu acetalacji = 52,5% molowych wytrzymałości na rozerwanie = 5,15 G/den. Dla porównania wyniku acetalowania tegoż włókna kąpielą o składzie: 22% kwasu siarkowego, 15% siarczanu sodowego i 4% formaldehydu w temperaturze 75°C i w czasie 10 minut, otrzymano włókno o stopniu zacetalowania = 47,6% molowych i wytrzymałości na rozerwanie = 3,93 G/den.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób chemicznej obróbki włókien z polialkoholu winylowego lub jego kopolimerów zawierających co najmniej 80% molowych jednostek alkoholu winylowego przez acetalację aldehydami, zwłaszcza formaldehydem, w kąpiel zawierającej kwas siarkowy jako katalizator reakcji acetalacji, **znamienny tym**, że do kąpieli acetalującej dodaje się 0,1—10% wagowych substancji aktywującej katalityczne działanie kwasu siarkowego, przy czym jako substancje aktywujące stosuje się chlorki metali dwuwartościowych, a zwłaszcza chlorek cynkowy, chlorek wapniowy, chlorek kadmowy i chlorki metali trójwartościowych jak chlorek glinowy, kwasy arylosulfonowe, sól sodową lub potasową kwasów arylosulfonowych, a reakcję acetalacji prowadzi się w temperaturze 50—85°C.