

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

**PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE**

(10) FI 951888 A7

**(12) JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **951888**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
D01F 2/00
D01F 11/02
D06M 13/224
D06M 13/41
D06M 13/358
D06P 1/382
D06P 1/642

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **19.10.1993**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **20.04.1995**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **20.04.1995**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(86) Kansainvälinen hakemus - **19.10.1993 PCT/GB1993/002155**
Internationell ansökan - International
application

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

21.10.1992 GB 9222059

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Tencel Limited, 1 Holme Lane, Spondon, Derby DE21 7BP, ISO-BRITANNIA, (GB)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Potter, Christopher David, Derby DE21 5DL, ISO-BRITANNIA, (GB)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Kuidun käsittely

Behandling av fiber

hts FI 934678 DOB P 2/62

FI 954236 → DOIF 2/00, 11/02

FI 956184

Kuidun käsittely

1
14
DOGM 15/423, 13/432 192

425

Teknillinen alue

- 5 Tämä keksintö koskee parannuksia menetelmissä kuidun fibrilloitumistaipumuksen vähentämiseksi liuoskehrätyssä selluloosakuidussa.

- 10 On tunnettua, että selluloosakuitua voidaan tehdä ekstrudoimalla selluloosan liuosta sopivassa liuottimessa koaguloivaan hauteeseen. Eräs esimerkki tällaisesta menetelmästä on kuvattu julkaisussa US-A-4 246 221, jonka sisältö sisällytetään tähän viitteeksi. Selluloosa liuotetaan liuottimeen, kuten tertiäärisen amiinin N-oksidiin, esimerkiksi N-metyylimorfoliini-N-oksidiin. Sitten tuloksena oleva liuos ekstrudoidaan sopivan suuttimen läpi vesipohjaiseen hauteeseen tuottaen sarja säikeitä, jotka
- 15 pestään vedessä liuottimen poistamiseksi ja sen jälkeen ne kuivataan. Tästä menetelmästä käytetään nimitystä "liuoskehräys", ja sillä tuotetusta selluloosakuidusta käytetään nimitystä "liuoskehrätty selluloosakuitu". Liuoskehrätty
- 20 selluloosakuitu on erotettava muilla tunnetuilla menetelmillä, jotka käyttävät liukoisen kemiallisen johdannaisen muodostamista selluloosasta ja sen myöhempää hajottamista selluloosan regeneroimiseksi, esimerkiksi viskoosimenetelmällä, valmistetusta kuidusta.

- 25 Kuidulla voi esiintyä taipumusta fibrilloitua, erityisesti silloin kun siihen kohdistuu mekaanista rasitusta sen ollessa märkänä. Fibrilloituminen tapahtuu kun kuidun rakenne hajoaa pitkittäissuunnassa siten, että hienoja fibrillejä irtoaa osittain kuidusta antaen kuidulle ja
- 30 sitä sisältävälle kankaalle, esimerkiksi kudotulle tai neulotulle kankaalle, hiusmaisen ulkonäön. Värjätyllä kankaalla, joka sisältää fibrilloitunutta kuitua, on taipumus olla "huurtunut" ulkonäkö, joka saattaa olla esteettisesti ei-toivottava. Tällaisen fibrilloitumisen uskotaan aiheutuvan kuitujen mekaanisesta hankautumisesta käsittelyn
- 35

DOIF 2/00

DOIF 11/02

DOGM 13/41

1358

1224(?)

DOB P 1/382

1/642

määrässä ja paisuneessa tilassa aikana. Märkäkäsittelymenetelmät, kuten värjäysmenetelmät altistavat väistämättä kuidut mekaaniselle hankaukselle. Korkeammat lämpötilat ja pidemmät käsittelyajat pyrkivät yleisesti tuottamaan suurempia fibrilloitumisasteita. Liuoskehrätty sellulloosakuitu näyttää olevan erityisen herkkä tällaiselle hankaukselle ja seurauksena tästä sen havaitaan usein olevan alttiimpi fibrilloitumiselle kuin muuntyyppiset selluloosakuidut. Tämä keksintö koskee liuoskehrätyn selluloosakuidun käsittelyä sen fibrilloitumistaipumuksen vähentämiseksi tai estämiseksi. On kuitenkin havaittu, että joillakin tällaisilla käsittelyillä saattaa olla haitallisia vaikutuksia kuidun mekaanisiin ominaisuuksiin, kuten sen sitkeyteen ja venyvyyteen, esimerkiksi haurastamalla kuitua, tai kuidun ja kankaan työstettävyyteen, erityisesti sen värjäytävyyteen. Voi olla vaikeaa nimetä käsittelymenetelmää, joka tuottaa tyydyttävän vähenemisen fibrilloitumistaipumuksessa samalla välttämällä tällaiset haitalliset vaikutukset.

20 Alan tausta

Julkaisu EP-A-538 977 kuvaa menetelmää liuoskehrätyn selluloosakuidun, jolla on pienentynyt fibrilloitumistaipumus, tuottamiseksi, jossa menetelmässä kuitu käsitellään kemiallisella reagnssilla, jossa on kahdesta kuuteen selluloosan kanssa reaktiivista funktionaalista ryhmää. Siinä väitetään, että käsittelemätön kuitu ja käsitelty kuitu ovat edullisesti olennaiselta osin samanvärisiä ja että selluloosan kanssa reaktiiviset funktionaaliset ryhmät ovat niitä, joita yleisesti käytetään selluloosan kuitureaktiivisissa väriaineissa, joita on kuvattu esimerkiksi Kirk-Othmerin Encyclopaedia of Chemical Technology, 3. painos, vol. 8 (1979, Wiley-Interscience) artikkelissa "Dyes, Reactive", sivuilla 374 - 392. Edullisia esimerkkejä tällaisista funktionaalisista ryhmistä sanotaan olevan reaktiiviset halogeeniatomit kiinnittyneinä polyatsii-

nirenkaaseen, esimerkiksi fluori-, kloori- tai bromiatomit kiinnityneinä pyridatsiini-, pyrimidiini- tai sym-triatsiinirenkaaseen. Muina esimerkkeinä tällaisista funktionaalisisista ryhmistä mainitaan vinyylisulfonit ja niiden
 5 esimuodot. Suurin osa julkaisun EP-A-538 977 esimerkeissä käytetyistä kemiallisista reagensseista sisältää polyatsiinirenkaaseen kiinnittyneitä halogeeniatomeja ainoina selluloosan kanssa reaktiivisina funktionaalisina ryhminä, mutta eräs kaupallinen väriaine, jota käytetään esimer-
 10 keissä, sisältää funktionaalisina ryhminä yhden klooriatomin ja yhden vinyylisulfoniryhmän kiinnittyneenä triatsiinirenkaaseen.

Julkaisu FR-A-2 273 091 kuvaa menetelmää sellaisen polynoosisen viskoosikuidun tekemiseksi, jolla on alentunut fibrilloitumistaipumus. Siinä menetelmässä kuitu käsitellään polynoosisen viskoosikuidun valmistukselle tunnusomaisessa primäärigeelitulassa silloitusaineella, joka sisältää ainakin kaksi akryyliamidoryhmää, sekä alkalisel-
 15 la katalyytillä. Tämä primäärinen polynoosigeeli on erittäin paisunut geeli jonka veden imukyky on 190 - 200 %, jollainen tavataan ainoastaan sellaisella polynoosisella viskoosirayonilla, jota ei koskaan ole kuivattu. Veden imukyky määritellään sinä veden painomääränä, jonka yksi painoyksikkö kuivaa materiaalia pidättää. Vertailun vuoksi, koskaan kuivaamattomalla tavanomaisella viskoosirayon-
 25 kuidulla tiedetään yleisesti olevan veden imukyky alueella 120 - 150 %. Triakryloyyli-heksahydro-1,3,5-triatsiini ja N,N'-metyleenibisakryyliamidi mainitaan julkaisussa FR-A-2 273 091 edullisina esimerkkeinä silloitusaineista.

30 **Tämän keksinnön kuvaus**

Tämä keksintö tuottaa eräänä näkökulmana menetelmän sellaisen liuoskehrätyn selluloosakuidun valmistamiseksi, jolla on alentunut fibrilloitumistaipumus, jossa menetelmässä kuitu käsitellään kemiallisella reagenssilla, joka
 35 sisältää kaksi tai useampia selluloosan kanssa reaktiivi-

sia funktionaalisia ryhmiä, ja se on tunnettu siitä, että kuitu on aiemmin kuivattu ja että reagenssi sisältää selluloosan kanssa reaktiivisina funktionaalisina ryhminä ainakin kaksi ryhmää, jotka on valittu luokasta, jonka muodostavat elektrofiiliset hiili-hiili-kaksoissidokset ja niiden esimuodot sekä elektrofiiliset kolmijäseniset heterosykliset renkaat sekä niiden esimuodot.

Yllättäen on havaittu, että tämän keksinnön tunnusomaisten ominaisuuksien yhdistelmän valinta tarjoaa fibrilloitumistaipumuksen vähentämisessä etuja mihin tahansa aiemmin kuvattuun menetelmään nähden. Nämä ominaisuudet ovat aiemmin kuivatun kuidun valinta ja elektrofiilisten hiili-hiili-kaksoissidosten tai elektrofiilisten kolmijäsenisten heterosyklisten renkaiden valinta funktionaalisiksi ryhmiksi.

Tämä keksintö tuottaa toisena näkökulmana menetelmän fibrilloitumistaipumukseltaan alentuneen liuoskehrätyn selluloosakuidun valmistusmenetelmän, jossa kuitu käsitellään kemiallisella reagenssilla, joka sisältää kaksi tai useampia selluloosan kanssa reaktiivisia funktionaalisia ryhmiä, tunnettuna siitä, että kuitu on aiemmin kuivattu ja että reagenssi reagoi selluloosan kanssa muodostaen ainakin kaksi alifaattista eetteriryhmää. Nämä alifaattiset eetteriryhmät on johdettu selluloosan hydroksyyli-ryhmistä.

Kemiallinen reagenssi sisältää edullisesti elektrofiilisiä hiili-hiili-kaksoissidoksia selluloosan kanssa reaktiivisina funktionaalisina ryhminä. Elektrofiiliset hiili-hiili-kaksoissidokset ovat aktivoituneet nukleofiilisen additiota varten ja ne ovat polarisoituneet ainakin yhden elektroneja puoleensa vetävän ryhmän substituutiolla. Selluloosa sisältää hydroksyyli-ryhmiä, jotka reagoivat kemiallisen reagenssin elektrofiilisten hiili-hiili-kaksoissidosten kanssa Michaelin additiolla muodostaen eetteriryhmiä. Elektrofiiliset hiili-hiili-kaksoissidokset,

jotka ovat substituoituja yhdellä elektroneja puoleensa vetävällä ryhmällä, ovat yleensä edullisia. Esimerkkejä sopivista elektroneja puoleensa vetävistä ryhmistä ovat karbonyyliryhmät, esimerkiksi amidi- tai esteriryhmät,
 5 sekä sulfoniryhmät. Edullisia esimerkkejä tällaisista funktionaalisista ryhmistä ovat akryyliamido- ja akrylaattiesteriryhmät. Elektrofiilisten hiili-hiili-kaksoissidosten esimuotoja ovat beta-sulfaattietyyliisulfony- ja beta-kloorietyyliisulfonyiryhmät. Hiili-hiili-kaksoissidos on
 10 edullisesti vinyyliryhmän kaksoissidos. Edullinen esimerkki tällaisesta funktionaalisesta ryhmästä on vinyylisulfonyiryhmä. Lisäsubstituutio kaksoissidoksessa alentaa yleisesti sidoksen reaktiivisuutta additiossa nukleofiiliin. Selluloosan hydroksyyliiryhmät reagoivat tällaisten reagenssien kanssa muodostaen $-XCH_2CH_2O-$ ryhmiä, joissa X esittää elektroneja puoleensa vetävää ryhmää kuten $-CO-$ tai $-SO_2-$ ja happiatomi on peräisin selluloosan hydroksyyliiryhmästä.

Kemiallinen reagenssi voi vaihtoehtoisesti sisältää
 20 elektrofiiilisiä kolmijäsenisiä heterosyklisiä renkaita selluloosan kanssa reaktiivisina funktionaalisina ryhminä. Esimerkkejä tällaisista renkaista ovat atsiridiinirenkaat, joissa hiiliatomit ovat edullisesti substituomattomia ja typpi-atomi on tertiäärinen typpi-atomi. Selluloosan hydroksyyliiryhmät reagoivat tällaisten reagenssien atsiridiini-
 25 renkaiden kanssa avaten renkaan ja muodostaen $-NHCH_2CH_2O-$ ryhmän, jossa selluloosa on sitoutunut reagenssiin eetteriryhmällä. Esimerkkejä atsiridiinirenkaiden esimuodoista ovat 2-kloorietyyliamino-, 2-sulfaattietyyliamino-,
 30 2-kloorietyyliamido- ja 2-kloorietyyli-sulfonamidoryhmät.

Kemiallisen reagenssin sidokset ovat edullisesti vastustuskykyisiä kemiallista hydrolyysiä vastaan olosuhteissa, joita normaalisti esiintyy tekstiilien työstössä ja pesussa ja sen vuoksi sellaiset kemialliset reagenssit,
 35 joissa funktionaaliset ryhmät ovat vinyylisulfonyiryhmiä

tai erityisesti akryyliamidoryhmiä, voivat olla edullisia. Reagenssin funktionaaliset ryhmät voivat olla samoja tai erilaisia. Kemiallinen reagenssi voi lisäksi sisältää yhden tai useampia funktionaalisia ryhmiä tai muita tyyppejä

5 kuin elektrofiilisiä hiili-hiili-kaksoissidoksia, esimerkiksi reaktiivisia halogeeniatomeja kiinnittyneinä polyatsiinirenkaaseen.

Tämän keksinnön mukaisella käsittelymenetelmällä on se etu, että reagenssin ja selluloosan välille syntyneet

10 sidokset vastustavat kemiallista hydrolyysiä olosuhteissa, joita normaalisti esiintyy tekstiilien työstössä ja pesussa, erityisesti kemiallista hydrolyysiä miedoilla emäksillä. Nämä sidokset ovat alifaattisia eetteriryhmiä. On havaittu, että kun liuoskehrättyjä selluloosakuituja käsitellään sen sijaan halogenoidun polyatsiinin tyyppisellä reagenssilla, joka on kuvattu julkaisussa EP-A-538 977,

15 katoaa näin saatu fibrilloitumistaipumuksen väheneminen kun käsiteltyä kuitua hangataan ja pestään. Tällaiset reagenssit reagoivat selluloosan kanssa muodostaen useita aromaattisia/alifaattisia eetteriryhmiä, joiden uskotaan olevan alttiita kemialliselle hydrolyysille kankaan työs-

20 tön ja pesun aikana.

On tunnettua, että kuitureaktiiviset väriaineet, jotka sisältävät vinyylisulfo- ja erityisesti akryloyyliamino- (akryyliamido-) ryhmiä, ovat vähemmän reaktiivisia selluloosaa kohtaan kuin väriaineet, jotka ovat reaktiivisia happoklorideja (imidiklorideja), erityisesti diklooritriatsiini- ja diklooripyridimiinireaktiiviset väri-

25 aineet. Sen vuoksi oli yllättävää havaita, että tällaiset vähemmän reaktiiviset ryhmät ovat tehokkaampia käsittelyssä fibrilloitumistaipumuksen vähentämiseksi.

30

Kemiallinen reagenssi sisältää yleisesti selluloosaa kohtaan reaktiivisina funktionaalisina ryhminä kahdesta kuuteen, edullisesti kolmesta kuuteen, usein kolmesta

35 neljään, tavallisesti kolme, elektrofiilistä hiili-hiili-

kaksoissidosta tai kolmijäsenistä heterosyklistä rengasta
 tai jommankumman näistä esimuotoa. Kemiallinen reagenssi
 sisältää edullisesti vähintään yhden renkaan, johon on
 kiinnittyneenä ainakin kolme, erityisesti kolme selluloosareak-
 5 sareaktiivista funktionaalista ryhmää. Esimerkkejä tällai-
 sista renkaista ovat polyatsiinirenkaat, esimerkiksi diat-
 siini- tai triatsiinirenkaat, jotka voivat olla hydrattu-
 ja. Edullinen esimerkki reagenssista on triakryloyylihek-
 sahydrotriatsiini (1,3,5-tripropenoyyliperhydro-1,3,5-tri-
 10 atsiini, lyhennetään TAHT), jota on aiemmin ehdotettu vä-
 riaineen kiinnitteeksi. Muita esimerkkejä reagenssista
 ovat kahden TAHT-molekyylin reaktiotuote yhden molekyylin
 sellaista bifunktionaalista reagenssia kanssa joka kykenee
 reagoimaan TAHT:in kanssa, esimerkiksi alifaattista dio-
 15 lia. Toinen esimerkki reagenssista on 2,4,6-tris(1-atsiri-
 dinyyli)-1,3,5-triatsiini. Edelleen eräs esimerkki rea-
 genssista on N,N'-metyleenibisakryyliamidi.

Liuoskehrätty kuitu, joka on käsitelty tämän kek-
 sinnön mukaisella menetelmällä on edullisesti väriltään
 20 olennaiselta osin samanlainen kuin käsittelemätön kuitu.
 Tämä voidaan saavuttaa käyttämällä kemiallista reagenssia,
 joka on olennaiselta osin väritöntä eikä muuta merkittä-
 västi kuidun väriä käsittelyssä, esimerkiksi TAHT:ia. Täl-
 lainen käsitelty kuitu on sen jälkeen sopivaa värjättäväk-
 25 si millä tahansa selluloosakuiduille, langoille tai kan-
 kaille tunnetulla tavalla.

Kemiallinen reagenssi levitetään edullisesti kui-
 tuun vesiliuoksen muodossa. Kemiallinen reagenssi saattaa
 sisältää yhden tai useampia liukoisuutta lisääviä ryhmiä
 30 sen vesiliukoisuuden parantamiseksi. Liukoisuutta paranta-
 va ryhmä voi olla ioninen osa, esimerkiksi sulfonihappo-
 ryhmä, tai ioniton osa, esimerkiksi oligomeerinen polyety-
 leeniglykoli- tai polypropyleeniglykoliketju. Ionittomilla
 osilla on yleisesti vähemmän vaikutusta selluloosakuidun
 35 oleellisiin värjäytyvyysominaisuuksiin kuin ionisilla

osilla, ja tästä syystä ne voivat olla edullisia. Liukoisuutta lisäävä ryhmä voidaan kiinnittää kemialliseen reagenssiin labiililla sidoksella, esimerkiksi sidoksella joka on altis hydrolyysille sen jälkeen kun kemiallinen reagenssi on reagoinut selluloosakuidun kanssa.

Tunnetut menetelmät liuoskehrätyn selluloosakuidun valmistamiseksi käsittävät seuraavat vaiheet:

(i) selluloosa liuotetaan liuottimeen, erityisesti tertiäärin amiinin N-oksidiin, liuoksen muodostamiseksi, liuottimen ollessa vesiliukoinen;

(ii) liuoksen ekstrudoiminen suuttimen läpi kuidun esimuodon muodostamiseksi;

(iii) kuidun esimuodon kuljettaminen ainakin yhden vesihauteen läpi liuottimen poistamiseksi ja kuidun muodostamiseksi ja kuidun pesemiseksi;

(iv) kuidun kuivaaminen.

Märkä kuitu vaiheen (iii) lopussa on kuitua, jota ei koskaan ole kuivattu, ja sen veden imukyky on tyypillisesti alueella 120 - 150 %. Kuivatun kuidun vaiheen (iv) lopussa veden imukyky on tyypillisesti noin 60 - 80 %. Liuoskuivattu selluloosakuitu käsitellään tämän keksinnön mukaisesti sen jälkeen kun se on kuivattu, toisin sanoen vaiheen (iv) jälkeen.

Tämän keksinnön mukainen menetelmä voidaan suorittaa käyttäen tavanomaisia tekniikoita selluloosan värjäämiseksi kuitureaktiivisesti, jolloin kemiallista reagenssia käytetään samalla tavalla tai samanlaisella tavalla kuin reaktiivista väriainetta. Menetelmä voidaan suorittaa köydelle tai tapulikuidulle, langalle tai kudotulle tai neulotulle kankaalle. Se suoritetaan edullisesti kankaalle ennen mahdollista värjäysmenetelmää ja edelleen edullisesti hankauskäsittelyn aikana, vaikka se voidaan vaihtoehtoisesti suorittaa samanaikaisesti värjäysmenetelmän kanssa tai sen jälkeen, tai sekä hankausmenetelmässä että värjäysmenetelmässä. Tavanomaisia selluloosan värjäysaineita,

esimerkiksi suoria tai reaktiivisia väriaineita, voidaan käyttää tällaisissa värjäysmenetelmissä. Tämän keksinnön mukainen menetelmä voidaan suorittaa käyttäen väriainehaudetta, joka sisältää sekä tavanomaista reaktiivista väriainetta että kemiallista reagenssia. Missä tahansa näistä väriaineista tai reagensseista olevat funktionaaliset ryhmät voivat olla samoja tai erilaisia kemiallisia ryhmiä.

Selluloosakuidun fibrilloitumistaipumusta voidaan vähentää käyttäen tämän keksinnön mukaista menetelmää alentamatta merkittävästi kuidun värjättävyyttä. On havaittu mahdolliseksi stripata väriaine tämän keksinnön mukaisesti käsitelystä kuidusta tai kankaasta ja seuraavaksi värjätä se uudelleen ilman liiallista fibrilloitumista. Kuidulla tai kankaalla on edelleen alhainen fibrilloitumistaipumus suhteellisen ankaran kemiallisen käsittelyn jälkeen, joka vaaditaan väriaineen strippaamiseksi kuidusta tai kankaasta.

Tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetyssä kemiallisessa reagenssissa olevat elektrofiiliset hiilihiili-kaksoissidokset voivat reagoida selluloosan kanssa kaikkein nopeimmin emäksisissä olosuhteissa. Tämän vuoksi saattaa olla edullista käsitellä liuoskehrätty kuitu miedosti emäksisellä vesiliuoksella kemiallisesta reagenssista, esimerkiksi vesiliuoksella, joka on tehty emäksiseksi lisäämällä natriumkarbonaattia (soodatuhkaa) tai natriumhydroksidia. Kun kemiallisena reagenssina käytetään TAHT:ia, on liuoksen pH edullisesti alueella 10 - 13, edullisemmin 10,5 - 11,5. Vaihtoehtoisesti kuitu voidaan käsitellä käyttäen kaksivaiheista tekniikkaa, jossa kuitu käsitellään ensin miedolla vesipohjaisella emäksellä ja toiseksi kemiallisen reagenssin liuoksella, vaikka tämä on yleisesti vähemmän edullista. Tällainen kuidun tai kankaan alkukäsittely emäksellä tunnetaan värjäysalalla esiteroitukseksi. Tämän kaksivaiheisen tekniikan toisessa vaiheessa

käytetty kemiallisen reagenssin liuos voi sisältää lisättyä emästä tai sitten ei.

Kemiallisen reagenssin elektrofiiliset ryhmät saattavat reagoida selluloosan kanssa huoneenlämpötilassa, mutta yleensä on edullista käyttää lämmitystä reaktion merkittävän edistymisen aiheuttamiseksi. Reagenssi voidaan esimerkiksi levittää käyttäen kuumaa liuosta, tai reagenssilla kostutettava kuitu voi olla lämmitettyä tai höyrytettyä, tai kostutettu kuitu voidaan lämmittää sen kuivamiseksi. Mikäli kuitua tai kangasta höyrytetään, käytetään silloin edullisesti matalapainehöyryä, esimerkiksi lämpötilassa 100 - 110 °C, ja höyrytysaika voi olla esimerkiksi 5 - 20 minuuttia.

Kuitu voidaan huuhdella lievästi happamalla vesiliuoksella, esimerkiksi heikolla liuoksella etikkahaposta, kemiallisen reagenssin reaktion selluloosan kanssa jälkeen, mahdollisesti lisätyn emäksen neutraloimiseksi.

Kuitu voidaan käsitellä siten, että se reagoi 0,1 - 10 %:n, edullisesti 0,2 - 5 %:n, edullisemmin 0,5 - 3 %:n, vielä edullisemmin 1 - 2 paino-%:n kemiallista reagenssia kanssa, perustuen kuidun painoon. Kemiallisen reagenssin voidaan antaa reagoida selluloosakuidun kanssa siten, että alle 10 % ja edullisesti alle 5 % selluloosakuidun värjäyskohdista on varattu, siten mahdollistaen kuidun myöhempi värjääminen värillisillä väriaineilla, jotka voivat olla reaktiivisia väriaineita tai sitten eivät ole.

Tämän keksinnön mukainen menetelmä on sovellettavissa neulotun tai kudotun kankaan sisältämiin kuituihin. Neulotun kankaan on yleisesti havaittu olevan alttiimpaa kuiduttumiselle kuin kudotun kankaan. Tämän keksinnön mukaisesti käsitelty kangas voidaan seuraavaksi työstää, erityisesti värjätä, avoimena leveytenä tai menetelmillä, jotka ovat taipuvaisia kohdistamaan kankaaseen voimakkaampaa hankausta, esimerkiksi köyden muodossa, mukaan lukien suihkukäsittelyn. Neulottua kangasta työstetään vain har-

voin avoimena leveytenä ja se käsitellään edullisesti köyden muodossa. Kudottu kangas työstetään tavallisesti avoimena leveytenä mieluummin kuin köyden muodossa, ei-toivotavien jälkien ja ryppyjen muodostumisen välttämiseksi.

5 Tämän keksinnön etuna on se että kuitu tai kangas voidaan käsitellä tavanomaisen märkätyöstövaiheen aikana ja että sen vuoksi ei tarvita ylimääräistä työstöaikaa tai -vaihetta. Koneajan kustannus on merkittävä tekijä kuidun tai kankaan työstön kustannuksissa, ja se saattaa olla
10 suurempi tekijä kuin käytettävien kemikaalien kustannus.

Selluloosakuidut, erityisesti tällaisesta kuidusta tehtyjen kankaiden muodossa, voidaan käsitellä sellulaasi-entsyymillä pintafibrillien poistamiseksi. Sellulaasient-syymi voi olla vesiliuoksen muodossa, ja pitoisuus voi
15 olla alueella 0,5 - 5 %, edullisesti 1 - 3 paino-%. Liuoksen pH voi olla alueella 4 - 6. Liuoksessa voi olla ionitonta pesuainetta. Kangas voidaan käsitellä lämpötilassa joka on alueella 20 - 70 °C, edullisesti 40 - 65 °C, edul-lisemmin 50 - 60 °C, ajan joka on alueella 15 minuutista 4
20 tuntiin. Tätä sellulaasikäsitteilyä voidaan käyttää fibril-lien poistamiseksi liuoskehrätyistä kuiduista, langoista ja kankaista jotka on käsitelty kemiallisella reagenssilla tämän keksinnön mukaisella menetelmällä.

Tätä keksintöä on kuvattu seuraavilla esimerkeillä.
25 Kaikissa tapauksissa käytettiin liuoskehrättyjä selluloo-sakuituja, jotka ovat kaupallisesti saatavilla Courtaulds Fibres Limitediltä tavaramerkillä 'Tencel'. Materiaaleista arvioitiin fibrilloitumisaste käyttäen alla koemenetelmänä 1 kuvattua menetelmää ja fibrilloitumistaipumus käyttäen
30 alla koemenetelminä 2 - 4 kuvattuja menetelmiä.

Koemenetelmä 1 (fibrilloitumisen määrittäminen)

Fibrilloitumisen arvioimiseksi ei ole olemassa yleisesti hyväksyttyä standardia, ja seuraavaa menetelmää käytettiin fibrilloitumisindeksin (F.I.) määrittämiseksi.
35 Määrättiin sarja kuitunäytteitä, joiden fibrilloitumismää-

rät olivat nolla ja siitä ylöspäin. Sitten kustakin näytteestä mitattiin standardipituus ja standardipituuden matkalta laskettiin fibrillien lukumäärä (hienot karvamaiset ulokkeet jotka ulkonevat kuidun päärungosta). Kunkin fibrillin pituus mitattiin, ja kullekin kuidulle määritettiin sitä kuvaava luku, joka on fibrillien lukumäärä kerrottuna kaikkien fibrillien keskimääräisellä pituudella. Kuidun, jolla oli tämän tulon suurin arvo, määriteltiin olevan eniten fibrilloitunut kuitu ja sille annettiin tunnusomainen fibrilloitumisindeksi 10. Täysin fibrilloitumattomalle kuidulle annettiin fibrilloitumisindeksi nolla, ja loput kuidut jaettiin tasaisesti välille 0 - 10 perustuen mikroskooppisesti mitattuihin satunnaisiin lukuihin.

Sitten mitattuja kuituja käytettiin standardiasteikon muodostamiseen. Minkä tahansa muun kuitunäytteen fibrilloitumisindeksin määrittämiseksi viittä tai kymmentä kuitua verrattiin visuaalisesti mikroskoopin alla standardiasteikon kuituihin. Sitten kunkin kuidun visuaalisesti määritetyistä luvuista otettiin keskiarvo, joka oli testattavan näytteen fibrilloitumisindeksi. On otettava huomioon, että visuaalinen määrittäminen ja keskiarvon laskeminen on monta kertaa nopeampaa kuin mittaus ja on havaittu, että taitavat kuitutekniikan tuntijat ovat johdonmukaisia kuitujen arvosteluissaan.

Kankaiden fibrilloitumisindeksi määritettiin kuduista jotka on vedetty kankaan pinnasta. Kudotuilla kankailla joiden F.I. on suurempi kuin noin 2,0 - 2,5, on epämiellyttävä ulkonäkö.

Koemenetelmä 2 (hankaus, valkaisu, värjäys)

30 (i) Hankaus

1 g kuitua sijoitettiin pituudeltaan n. 25 cm:n ruostumattomaan terässylinteriin, jonka halkaisija oli 4 cm ja tilavuus noin 250 ml. Lisättiin 50 ml tavanomaista hankausliuosta, joka sisälsi 2 g/l Detergyl FS955:ä (anioninen pesuaine, jota on saatavilla ICI:ltä) (Detergyl on

tavaramerkki) sekä 2 g/l natriumkarbonaattia, kierrekorkki kiinnitettiin ja korkitettua sylinteriä kieputettiin pyörittämällä sitä 60 kierrosta minuutissa 95 °C:ssa. Sen jälkeen hangattu kuitu huuhdeltiin kuumalla ja kylmällä vedellä.

(ii) Valkaisu

50 ml valkaisuliuosta, joka sisälsi 15 ml/l 35-%:ista vetyperoksidia, 1 g/l natriumhydroksidia, 2 g/l Prestogen PC:tä (valkaisustabilisaattori, jota on saatavilla BASF AG:ltä) sekä 0,5 ml/l Irgalon PA:ta (sekveströintiaine, jota on saatavilla Ciba-Geigy AG:ltä) (Irgalon on tavaramerkki) lisättiin kuituun ja kierrekorkki kiinnitettiin sylinteriin. Sitten sylinteriä kieputettiin kuten edellä 90 minuutin ajan 95 °C:ssa. Sitten valkaistu kuitu pestiin kuumalla ja kylmällä vedellä.

(iii) Väriaine

Lisättiin 50 ml värjäysliuosta joka sisälsi 8 % kuidun painosta Procison Navy HER 150:ä (reaktiivinen väriaine) (Procison on ICI:n tavaramerkki) sekä 55 g/l Glauber-suolaa, ja sylinteri korkitettiin ja sitä kieputettiin kuten edellä 10 minuutin ajan 40 °C:ssa. Lämpötila kohotettiin 80 °C:seen ja lisättiin riittävästi natriumkarbonaattia, jotta pitoisuudeksi saatiin 20 g/l. Sitten sylinteri korkitettiin uudelleen ja sitä kieputettiin 60 minuutin ajan. Kuitu huuhdeltiin vedellä. Sitten lisättiin 50 ml liuosta, joka sisälsi 2 ml/l Sandopur SR:ää (pesuaine jota on saatavilla Sandoz AG:ltä) (Sandopur on tavaramerkki) ja sylinteri korkitettiin. Sitten sylinteriä kieputettiin kuten edellä 20 minuutin ajan 100 °C:ssa. Sitten värjätty kuitu huuhdeltiin ja kuivattiin. Sitten siitä määritettiin fibrilloituminen käyttäen koemenetelmää 1.

Koemenetelmä 3 (Pesu ja rumpukuivaus)

Kuidut altistettiin märkähankaaville olosuhteille käyttäen tyypillistä kotikäyttöistä pesu- ja rumpukuivaus sykliä. (P/R-sykli). Kuidut pestiin Daz-liuoksessa (Koti-

käyttöön tarkoitettu pesuaine, jota on saatavilla Procter & Gamble Ltd.:ltä) (Daz on tavaramerkki) 45 minuutin aikana 60 °C:ssa.

Koemenetelmä 4 (Sekoitin)

5 Mikäli testattavaa näytettä ei aiemmin ollut hangattu, hangattiin se käyttäen koemenetelmää 2(i).

0,5 g kuitua joka oli leikattu 5 - 6 mm:n pituuteen ja dispergoitu 500 ml:aan vettä ympäristön lämpötilassa, sijoitettiin kotitaloussekoittimeen (nesteyttäjään) ja
10 sekoitinta käytettiin 2 minuutin ajan noin 1200 rpm:llä. Sitten kuitu kerättiin ja kuivattiin ja siitä määritettiin fibrilloitumisaste käyttäen koemenetelmää 1. Koemenetelmä 4 tuottaa ankarammat fibrilloitumisolosuhteet kuin koemenetelmä 2.

15 Vertailuesimerkki 1

Liuoskehrättyä selluloosakuitua, jota ei oltu koskaan kuivattu (1,7 dtex lankaa, pituus 30 cm), melottiin vesipohjaisessa alkalisessa liuoksessa (100 ml), joka sisälsi N,N'-metyleenibisakryyliamidia (10 g/l) ja natriumsulfaattia (100 g/l) erilaisissa olosuhteissa, huuhdeltiin
20 0,1 til-% etikkahapolla ja kuivattiin. F.I. määritettiin koemenetelmällä 4. Kunkin käsittelyn yksityiskohdat ja F.I.-tulokset on esitetty seuraavassa:

	Emäs	Käsittely	F.I.
25	-	Ei käsittelyä	5,6 (4:n keskiarvo)
	Na ₂ CO ₃ (20 g/l)	Mela 3 x 5 min	3,4
	Na ₂ CO ₃ (20 g/l)	Höyry 10 min ajan	4,8
	Na ₂ CO ₃ (20 g/l)	Höyry 20 min ajan	2,9
	NaOH (20 g/l)	Höyry 20 min ajan	4,4
30	Na ₂ CO ₃ (20 g/l)	70°C 8 min ajan	3,5

Höyrytys suoritettiin 100 °C:ssa ja 98 %:n suhteellisessa kosteudessa. Kuitu värjäytyi kun emäksenä käytettiin NaOH:a. Kaikissa tapauksissa havaittiin vaatimaton paraneminen F.I.-arvossa.

Vertailuesimerkki 2

Liuoskehrättyä selluloosakuitua, jota ei oltu koskaan kuivattu (1,7 dtex lankaa, pituus 30 cm), melottiin vesipohjaisessa alkalisessa liuoksessa (100 ml), joka sisälsi TAHT:ia (20 g/l) erilaisissa olosuhteissa, huuhdeltiin 0,1 til-% etikkahapolla ja kuivattiin. F.I. määritettiin koemenetelmällä 4. Kunkin käsittelyn yksityiskohdat ja F.I.-tulokset on esitetty seuraavassa:

	Emäs	Na ₂ SO ₃	Käsittely	F.I.
10	-	-	Ei käsittelyä	5.0
	Na ₂ CO ₃ (20 g/l)	-	Höyry 20 min ajan	0.3
	Na ₂ CO ₃ (20 g/l)	-	Kuiva 2 min 120 °C:ssa, höyry 1 min	0.3
	NaOH (20 g/l)	-	Lapa 40 °C:ssa	0.7
	Na ₂ CO ₃ (10 g/l)	75 g/l	Höyry 20 min ajan	0.2
15	Na ₂ CO ₃ (10 g/l)	75 g/l	Kuiva 2 min 120 °C:ssa, höyry 1 min	0.6
	Na ₂ CO ₃ (10 g/l)	50 g/l	Höyry 20 min ajan	0.2
	Na ₂ CO ₃ (10 g/l)	50 g/l	Kuiva 2 min 120 °C:ssa, höyry 1 min	1.2
	Na ₂ CO ₃ (10 g/l)	-	Ei lämmitetty	3.2
	Na ₂ CO ₃ (10 g/l)	-	Höyry 20 min ajan	0.1
20	Na ₂ CO ₃ (10 g/l)	-	Kuiva 2 min 120 °C:ssa, höyry 1 min	0.3

Merkittävä parannus F.I.-arvossa havaittiin lähes kaikissa tapauksissa. Näissä käsittelyissä vaaditut lämmitysajat olisivat kuitenkin mahdottomia hyväksyä jatkuva-toimisessa tuotantolinjassa liuoskehrätyn kuidun valmistamiseksi.

Vertailuesimerkki 3

Kolme näytettä liuoskehrätystä selluloosakuidusta jota ei koskaan ollut kuivattu, käsiteltiin TAHT:in liuoksilla erilaisilla tavoilla kuten edellä kuvattiin. Sitten ne hangattiin, valkaistiin ja värjättiin koemenetelmän 2 mukaisesti, ja F.I.-arvo mitattiin kunkin vaiheen jälkeen koemenetelmällä 4.

Näytettä 1 melottiin liuoksessa, joka sisälsi TAHT:ia (20 g/l), Na₃PO₄:a (10 g/l) ja Na₂SO₄:a (25 g/l) ja sitten sitä lämmitettiin 70 °C:ssa 6 minuutin ajan.

Näytettä 2 melottiin liuoksessa, joka sisälsi TAHT:ia (30 g/l), ureaa (100 g/l) ja Na₂CO₃:a (10 g/l) ja sitten sitä höyrytettiin 100 °C:ssa 20 minuutin ajan.

Näytettä 3 melottiin ensin liuoksessa, joka sisälsi Na_2CO_3 :a (2 g/l) 70 °C:ssa, ja sen jälkeen sitä melottiin liuoksessa, joka sisälsi TAHT:ia (20 g/l), Na_2CO_3 :a (8 g/l) ja Na_2SO_4 :a (25 g/l) 70 °C:ssa.

- 5 Saatiin seuraavat keskimääräiset tulokset F.I.:lle, toistettujen kokeiden lukumäärä on kussakin tapauksessa esitetty suluissa:

		Hankauksen jälkeen	Valkaisun jälkeen	Värjäyksen jälkeen
10	Näyte 1	0,1 (2)	0,5 (3)	0,2 (3)
	Näyte 2	0,5 (3)	1,7 (3)	2,2 (3)
	Näyte 3	2,4 (3)	2,4 (3)	2,6 (3)

- 15 Vaikka näytteellä 1 saatiin hyviä tuloksia, olisi vaadittava lämmitysaika mahdollon hyväksyä jatkuvatoimimisessa tuotantolinjassa liuoskehrätyn kuidun valmistamiseksi.

Esimerkki 1

- 20 Kudottua kangasta liuoskehrätystä selluloosakuidusta (123 g-2 standardikudosta 20 tex rengaskehrätystä langasta 1,7 dtex kuidusta) melottiin vesipohjaisessa liuoksessa TAHT:sta (20 g/l), Na_2CO_3 :sta (10 g/l) ja Na_2SO_4 :sta (25 g/l) ja lämmitettiin 15 minuutin ajan 70 °C:ssa (Näyte 1). Vertailunäyte käsiteltiin samalla tavoin paitsi että TAHT jätettiin pois. Toista kangasnäytettä melottiin vesiliuoksessa TAHT:ista (20 g/l) ja NaOH:sta (20 g/l) ja lämmitettiin 30 minuutin ajan 40 °C:ssa (Näyte 2). Sitten kangasnäytteet värjättiin seuraavissa olosuhteissa. Näyte upotettiin hauteeseen, joka sisälsi Procion Navy H4R:ää (4 % kankaan painosta) (monokloori-triatsiinireaktiivinen väriaine, jota on saatavilla ICI:lta) (Procion on tavaramerkki), Matexil PAL:ia (3 g/l) (mieto hapettava aine, nitrobenseenisulfonihappo, saatavilla ICI:lta) (Matexil on tavaramerkki) ja Depsolube ACA:ta (1 g/l) (alkalista-
- 35 biili voiteluaine jota ICI toimittaa käytettäväksi suihkuvärjäyksessä) (Depsolube on tavaramerkki) 25 °C:ssa. Lämpötila kohotettiin 80 °C:seen samalla kun riittävästi

NaCl:a lisättiin kolmessa annoksessa tuottaen 70 g/l. Lämpötila pidettiin yllä 20 minuutin ajan, lisättiin 10 minuutin aikana riittävästi Na_2CO_3 :a tuottamaan 20 g/l ja lämpötila pidettiin yllä vielä 60 minuutin ajan. Sitten kangas huuhdeltiin ja saippuoitiin saippuahiutaleiden liuoksessa (2 g/l) 20 minuutin ajan kiehumispisteessä. Värjätyt ja kuivatut kankaat pestiin ja rumpukuivattiin viisi kertaa ja niistä määritettiin F.I., seuraavin tuloksin (keskiarvoja kahdesta kokeesta):

10	Vertailu	3,7
	Näyte 1	0,8
	Näyte 2	1,8

Neulottu kangas liuoskehrätystä selluloosakuidusta (193 gm-2 putkineulos 20 tex roottorikehrätystä langasta 1,7 dtex kuidusta) käsiteltiin samalla tavalla ja F.I. määritettiin kahden ja neljän pesun ja rumpukuivauksen jälkeen seuraavin tuloksin:

		2 sykliä	4 sykliä
	Vertailu	3,6	4,8
20	Näyte 1	0,0	0,1
	Näyte 2	1,3	2,6

Esimerkki 2

Esimerkissä 1 käytettyä kudottua kangasta liuoskehrätystä selluloosasta hangattiin avoimena leveytenä liuoksella, joka sisälsi Detergyliä (2 g/l), alkalia (2 g/l), TAHT:ia (20 g/l) ja Na_2SO_4 :a (25 g/l) ja lämmitettiin 95 °C:ssa 1 tunnin ajan. Hangatun ja kuivatun kuidun typipitoisuus määritettiin Kjeldahlin tekniikalla, ja tulokset ilmoitettiin TAHT-pitoisuutena kankaan painosta. Näytettä kankaasta joka oli käsitelty samalla tavalla mutta jättäen TAHT pois, käytettiin vertailuna. Sitten kangasnäytteet värjättiin suoralla värillä Solophenyl Red 3 BL (saatavilla Ciba-Geigy AG:lta) (Solophenyl on tavaramerkki) köyden muodossa vinssillä, seuraavasti. Kuitu upotettiin hauteeseen joka sisälsi väriaineen (4 % kankaan pai-

- 5 nosta) 50 °C:ssa, lämpötila kohotettiin 100 °C:seen 30 minuutissa ja pidettiin siinä 15 minuutin ajan, lisättiin riittävästi Na_2SO_4 :a tuottamaan 20 g/l, ja lämpötila pidettiin yllä vielä 45 minuutin ajan, minkä jälkeen kangas pestiin ja kuivattiin. Sitten kangasnäytteet pestiin ja rumpukuivattiin toistuvasti, ja F.I. määritettiin kunkin syklin jälkeen, ja saatiin seuraavat tulokset:

		Alkali	TAHT %	Pesu- ja rumpukuivaussykliä					
				0	1	2	3	4	5
10	Vertailu	-	-	3,3	3,9	5,4	4,9	5,6	6,5
	Näyte 1	Na_2CO_3	2,88	0,0	0,2	0,1	0,0	0,0	0,0
	Näyte 2	Na_2CO_3	2,40	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2
	Näyte 3	NaOH	5,28	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

- 15 Näyte 3 värjäytyi vaaleampaan sävyyn kuin muut näytteet ja tämän ajateltiin johtuvan siitä, että tässä näytteessä on saattanut olla ylikuormitus TAHT:ia.

Esimerkki 3

- 20 Kudottu kangas esimerkissä 1 käytetystä liuoskehrä-
tystä selluloosa-tapulikuidusta hangattiin avoimena levey-
tenä käyttäen liuosta Detergylistä (2 g/l) ja Na_2CO_3 :sta
(2 g/l) 1 tunnin ajan 95 °C:ssa. Sitten kankaalle suori-
tettiin sarja käsittelyjä vinssivärjäyskoneessa köysimuo-
dossa. Ensimmäinen käsittely oli liuoksella, joka sisälsi
25 TAHT:ia (20 g/l), Na_2CO_3 :a (2 g/l) ja Na_2SO_4 :a (30 g/l)
20 °C:ssa 10 minuutin ajan. Sitten lisättiin riittävästi
Drimarene Orange K3R:ää (dikloorifluoripyrimidiini, reak-
tiivinen väriaine, jota on saatavilla Sandoz AG:ltä) (Dri-
marene on tavaramerkki), tuottamaan 4 % kuidun painosta.
10 minuutin kuluttua hauteen lämpötila kohotettiin 50
30 °C:seen 30 minuutin aikana ja pidettiin 50 °C:ssa vielä 20
minuutin ajan. Sitten lisättiin Na_2CO_3 :a (18 g/l) ja käsit-
telyä jatkettiin vielä 60 minuutin ajan 50 °C:ssa. Sitten
kangas saippuoitiin ja kuivattiin. Vertailunäyte käsitel-
tiin samalla tavalla paitsi että TAHT jätettiin pois. Sit-

ten kangasnäytteille suoritettiin toistuvia pesu- ja rumpukuivaussyklejä, ja saatiin seuraavat tulokset F.I.:lle:

		Pesu- ja rumpukuivaussyklejä					
		0	1	2	3	4	5
5	Vertailu	1,5	3,7	3,5	3,7	4,8	5,0
	Näyte	3,1	1,2	0,5	0,4	0,6	0,4

Esimerkki 4

- Kangasnäytteitä liuoskehrätystä selluloosakuidusta, jota käytettiin esimerkissä 1, hangattiin käyttäen liuosta
- 10 TAHT:ista (20 g/l), Detergylistä (2 g/l), Na_2CO_3 :sta (2 g/l) ja Na_2SO_4 :sta (20 g/l) 95 °C:ssa 1 tunnin ajan. Vertailunäytteitä hangattiin samalla tavalla paitsi että TAHT jätettiin pois. Hankaus suoritettiin joko avoimessa muodossa köysiratana tai köysimuodossa vinssillä. Sitten
- 15 näytteet värjättiin köysimuodossa vinssillä seuraavalla tavalla. Kangas käsiteltiin hauteessa, joka sisälsi Procion Green H4G:tä (monofunktionaalinen reaktiivinen väriaine, jota on saatavilla ICI:lta) (4 % kankaan painos- ta), Depsolube ACA:a (1 g/l) (alkalistasbiili voiteluaine, jota ICI toimittaa käytettäväksi suihkuvärjäyksessä)
- 20 (Depsolube on tavaramerkki) ja Matexil PAL:ia (mieto ha- pettava aine, nitrobentseenisulfonihappo, käytetään teks- tiilien apuaineena estämään väriaineen pelkistyminen) (Matexil on ICI:n tavaramerkki) (3 g/l). Kangas ajettiin
- 25 läpi hauteesta 10 minuutin aikana 20 °C:ssa; lämpötila kohotettiin sitten 80 °C:seen samalla kun NaCl :a (70 g/l) lisättiin annoksittain; Na_2CO_3 :a (20 g/l) lisättiin 10 mi- nuutin aikana; ja lämpötila pidettiin yllä 80 °C:ssa 60 minuutin ajan. Sitten kangas huuhdottiin ja saippuoitiin
- 30 hauteessa, joka sisälsi Sandopur SR:ää (2 g/l) (pesuaine joka on saatavissa Sandoz AG:ltä) (Sandopur on tavaramerk- ki) 20 minuutin ajan 95 °C:ssa. Sitten kankaille suoritet- tiin toistuvia pesu- ja rumpukuivaussyklejä ja saatiin seuraavat tulokset F.I.:lle:

	Kangas	Hankaus	TAHT	Pesu- ja kuivaussyklit					
				0	1	2	3	4	5
5	Kudottu	Rata	ei	2,7	2,1	3,6	4,3	5,3	4,8
	Kudottu	Rata	kyllä	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	Kudottu	Vinssi	ei	1,5	3,0	3,1	3,8	4,6	5,3
	Kudottu	Vinssi	kyllä	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	2,5
	Neulottu	Vinssi	ei	1,4	3,9	4,2	4,9	4,2	5,1
	Neulottu	Vinssi	kyllä	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
10	(On ajateltu että tulos joka on saatu kudotulla kankaalla, vinssihankauksella käyttäen TAHT:ia, 5 pesu- ja rumpukuivaussyklin jälkeen, oli sattumaa.)								

Esimerkki 5

Yksinkertainen jersey-neulottu kangas liuoskehrätyistä selluloosakuiduista työstettiin täysin suihkuvärjäyskoneessa. Tämäntyyppinen kone tuottaa yleisistä kaikkein ankarimmat työstöolosuhteet ja on sen vuoksi todennäköisin aiheuttamaan voimakasta hankausta. Kangas hangattiin ensin hauteessa, joka sisälsi TAHT:ia (20 g/l), Na₂SO₄:a (25 g/l), Depsolube ACA:a (1 g/l), Na₂CO₃:a (2 g/l) sekä Sandopur SR:ää (2 g/l) 50 °C:ssa 10 minuutin ajan. Lämpötila kohotettiin 95 °C:seen ja pidettiin siinä 60 minuutin ajan. Sitten kangas huuhdeltiin kuumalla vedellä. Sitten se käsiteltiin hauteessa, joka sisälsi Na₂SO₄:a (70 g/l) ja Tebolan UF:a (3 g/l) (ioniton voiteluaine, jota on saatavilla Dr. Th Böhme KG:lta Saksasta) (Tebolan on tavaramerkki) 25 °C:ssa 15 minuutin ajan, minkä jälkeen lisättiin Procion Red HE-7B:tä (4 % kankaan painosta) (bismonoklooritriatsiiniväriaine, jota on saatavilla ICI:ltä) 10 minuutin aikana. Lämpötila kohotettiin 80 °C:seen ja pidettiin siinä arvossa 20 minuutin ajan. Na₂CO₃:a (2 g/l) lisättiin 10 minuutin aikana ja kangasta ajettiin koneen läpi 1 tunnin ajan, minkä jälkeen se huuhdeltiin ja saippuointiin. Kangas sisälsi 5,16 paino-% TAHT:ia laskettuna sen tyypipitoisuudesta (määritettynä Kjeldahlin menetelmällä). Suihkulle altistuneen kankaan

puolen F.I. oli 0,2, ja tämä arvo pysyi muuttumattomana 35 pesu- ja rumpukuivaussyklin ajan. Suihkulle altistunut kankaan puoli käy läpi ankarimman käsittelyn ja vaatekapaleet tehdään normaalisti siten, että tämä puoli on sisään päin.

Esimerkki 6

Kudottu kangas liuoskehrätystä selluloosakuidusta (115 gm-2 standardikudos 20 tex rengaskehrätystä langasta 1,7 dtex kuidusta) hangattiin liuoksella, joka sisälsi TAHT:ia (20 g/l), Detergyliä (2 g/l), Na_2CO_3 :a (2 g/l) ja Na_2SO_4 :a (25 g/l) 1 tunnin ajan 95 °C:ssa. Vertailunäyte hangattiin samalla tavalla mutta jättäen TAHT pois. Kangasnäytteet värjättiin sitten Procion Brown H3R:llä (4 % kankaan painosta) (monoklooritriatsiiniväriaine, jota on saatavilla ICI:ltä) (Procion on tavaramerkki) seuraavalla tavalla. Kangas käsiteltiin liuoksella, joka sisälsi väriaineen, Matexil PAL:ia (3 g/l) ja Depsolube ACA:a (1 g/l) 25 °C:ssa. Sitten lämpötila kohotettiin 80 °C:seen samalla lisäten NaCl :a kolmessa annoksessa, jotta pitoisuudeksi saatiin 70 g/l. Lämpötila pidettiin 80 °C:ssa 20 minuutin ajan, minkä jälkeen lisättiin 10 minuutin aikana Na_2CO_3 :a, jotta saatiin kokonaispitoisuudeksi 22 g/l. Värjäystä jatkettiin vielä 60 minuutin ajan, minä aikana otettiin näytteitä värihauteesta ja kankaasta analysointia varten. Väriaineen kokonaismäärä kummassakin kahdesta kankaasta määritettiin Q-arvon avulla. Käsitellyn kankaan vertaaminen kontrollinäytteeseen antoi $Q = 100,2 \%$ (standardi = 100 %).

		Standardi		Käsitelty	
30	Aika (min.)	Väriä hauteessa	Väriä kuidussa	Väriä hauteessa	Väriä kuidussa
	0	100	-	100	-
	15	15,4	87,3	22,7	84,8
	30	12,6	92,7	16,8	95,7
35	45	11,1	95,8	13,9	95,3
	60	13,0	100	10,1	100

Luvut sarakkeissa, joiden otsikot ovat "väriä hauteessa", on ilmoitettu prosenttiosuutena hauteessa aluksi olleesta määrästä. Luvut sarakkeissa, joiden otsikot ovat "väriä kuidussa", ovat prosenttiosuuksia Q-arvosta, joka
 5 kehittyi satunnaisesti valitussa 60 minuutin ajassa.

Voidaan nähdä, että käsitelty kangas värjäytyi tyydyttävällä nopeudella.

Esimerkki 7

Kudottu kangas liuoskehrätystä selluloosakuidusta
 10 hangattiin liuoksella TAHT:ista (20 g/l), Detergylistä (2 g/l), Na_2CO_3 :sta (2 g/l) ja Na_2SO_4 :sta (25 g/l) 1 tunnin ajan 95 °C:ssa. Vertailunäyte hangattiin samalla tavalla mutta jättäen TAHT pois. Sitten käsitelty ja vertailunäyte värjättiin joko suoralla tai reaktiivisella väriaineella;
 15 käsiteltiin väriaineen strippaamiseksi kankaasta; värjättiin uudelleen samalla värillä kuin aiemmin; ja altistettiin joukolle pesu- ja rumpukuivaussyklejä (P/R). Kussakin vaiheessa määritettiin fibrilloitumisindeksi.

Seuraavia kahta menetelmää käytettiin kankaiden
 20 värjäämiseksi:

Suora värjäys, neutraalin hauteen menetelmä: Kangas upotettiin liuokseen Sirius Super Violet F2BLL:stä (4 % kankaan painosta) (saatavilla Bayer AG:ltä) (Sirius on tavaramerkki) ja Na_2SO_4 :stä (18 g/l) huoneenlämpötilassa;
 25 lämpötila kohotettiin 97 °C:seen 45 minuutissa; lämpötila pidettiin tässä 1 tunnin ajan; huuhdottiin ja kuivattiin.

Reaktiivinen väriaine, standardimenetelmä: Kangas upotettiin liuokseen Procion Red MX-8B:stä (4 % kankaan painosta) (saatavilla ICI:ltä) (Procion on tavaramerkki)
 30 40 °C:ssa; lämpötila pidettiin yllä 10 minuutin ajan; lisättiin riittävästi NaCl :a, jotta saatiin 60 g/l; lämpötila pidettiin yllä 30 minuutin ajan; lisättiin riittävästi Na_2CO_3 :a jotta saatiin 5 g/l; lämpötila pidettiin yllä 30 minuutin ajan; huuhdeltiin; saippuoitiin käyttäen liuosta

saippuahiutaleista (2 g/l) 15 minuutin ajan 100 °C:ssa; kuivattiin.

Seuraavia kolmea menetelmää käytettiin väriaineen strippaamiseksi kankaasta; kussakin tapauksessa kangas
5 huuhdeltiin ja kuivattiin strippauskäsittelyn lopuksi:

Menetelmä A: Kangas käsiteltiin liuoksella Na_2CO_3 :sta (6 g/l) ja natriumvetysulfiitista (6 g/l) 1 tunnin ajan 100 °C:ssa.

Menetelmä B: Kangasta käsiteltiin natriumhypokloriitin liuoksella (10 g/l) 20 minuutin ajan kylmässä, mitä
10 seurasi riittävän määrän natriumbisulfiitin tai -tiosulfiitin liuosta (2,5 g/l) lisäys jotta hypokloriittijäännös tuhoutui.

Menetelmä C: Menetelmä A jota seurasi Menetelmä B.
15 F.I.:lle saadut tulokset on esitetty seuraavissa taulukoissa:

Suora värjäys:

	Hangattu	Värjätty	Menetelmä	Stripattu	Uudelleen värjätty	1 P/R	5 P/R
20	Vertailu	2,2	1,8	A	1,0	2,4	7,2
			B	2,8	3,8	6,0	8,8
			C	1,6	3,2	6,2	8,8
	Käsitelty	1,2	0,6	A	2,2	0,4	0,4
			B	2,2	1,8	0,2	0,4
25			C	2,4	0,4	0,4	0,4

Reaktiivinen väriaine:

	Hangattu	Värjätty	Menetelmä	Stripattu	Uudelleen värjätty	1 P/R	5 P/R
30	Vertailu	2,2	2,0	A	2,0	1,6	2,8
			B	1,0	2,6	3,0	7,0
			C	0,4	0,8	2,8	8,2
	Käsitelty	1,2	0,4	A	0,4	0,8	0,4
			B	0,2	1,6	0,6	0,2
			C	0,8	0,4	0,2	0,2

35 Voidaan havaita että uudelleen värjättyllä kankaalla oli huomattavasti pienentynyt taipumus fibrilloitumiseen verrattuna kontrollinäytteeseen kummassakin tapauksessa.

Esimerkki 8

Esimerkissä 1 käytettyä kudottua liuoskehrättyä selluloosakangasta hangattiin erilaisissa pH-arvoissa käyttäen liuosta TAHT:ista (10 g/l), Detergyl FS955:stä (2 g/l), Na₂SO₄:stä (5 g/l) ja emäksestä 95 °C:ssa 1 tunnin ajan. Vertailunäytettä hangattiin käyttäen liuosta Detergylistä (2 g/l) ja Na₂CO₃:sta (2 g/l) 95 °C:ssa 1 tunnin ajan. Liuoksen suhde kankaaseen oli 10:1. Sitten näytteet käsiteltiin liuoksella Procion Red HE7B:stä (4 % kankaan painosta) (saatavilla ICI:ltä), Matexil PAL:ista (3 g/l) ja Depsolube ACA:sta (1 g/l) 25 °C:ssa; lämpötila kohotettiin 80 °C:seen 30 minuutin aikana samalla lisäten NaCl:a, jotta pitoisuudeksi saatiin 70 g/l; lämpötila pidettiin tässä 20 minuutin ajan; lisättiin riittävästi Na₂CO₃:a, jotta saatiin 20 g/l; lämpötila pidettiin tässä 60 minuutin ajan; sitten kangas huuhdottiin ja saippuoi-
ttiin käyttäen liuosta Sandopur SR:stä (2 g/l) 20 minuutin aikana 95 °C:ssa. Liuoksen suhde kankaaseen oli 70:1. Kuivatulle kankaalle suoritettiin viisi pesu- ja rumpukuivaussykliä. Näytteiden fibrilloitumisindeksi määritettiin, ja näytteiden TAHT-pitoisuus arvioitiin niiden typpipitoisuudesta joka määritettiin Kjeldahlin analyysillä. Saatiin seuraavat tulokset:

	Emäs	pH	TAHT % F.I.	
25	-	-	-	7,2
	NaHCO ₃ (3 g/l)	8,3	0,14	6,2
	NaHCO ₃ (10 g/l)	8,45	0,17	6,3
	NaHCO ₃ (10 g/l) +			
	Na ₂ CO ₃ (1,02 g/l)	9,0	0,39	5,5
30	Na ₂ CO ₃ (0,5 g/l)	10,25	0,92	1,2
	Na ₂ CO ₃ (2 g/l)	10,77	2,23	0,1
	Na ₂ CO ₃ (10 g/l)	11,19	2,87	0,1
	Na ₃ PO ₄ (1 g/l)	11,53	1,85	0,3
	Na ₃ PO ₄ (10 g/l)	12,03	2,74	1,9
35	NaOH (3 g/l)	12,53	1,70	0,8

Voidaan havaita että TAHT:in kiinnittymisen määrä oli suurempi ja fibrilloitumistaipumus oli pienempi kun hankaushauteen pH oli suurempi kuin 10, ja että parhaat F.I.-tulokset saatiin pH:ssa, joka oli alueella 10,5 - 11,5.

Esimerkki 9

Kudottua tai neulottua liuoskehrättyä selluloosakangasta, jota käytettiin esimerkissä 1, käsiteltiin vinsissä liuoksella, joka sisälsi TAHT:ia (vaihtelevia määriä), Detergyliä (2 g/l), Na_2CO_3 :a (10 g/l) ja Na_2SO_4 :a (5 g/l) 1 tunnin ajan 95 °C:ssa. Vertailunäytettä hangattiin käyttäen liuosta Detergylistä (2 g/l) ja Na_2CO_3 :sta (2 g/l) 95 °C:ssa 1 tunnin ajan. Liuoksen suhde kankaaseen oli 15:1. Sitten näytteet värjättiin Procion Red HE7B:llä tavalla, joka kuvattiin esimerkissä 8, ja niille suoritettiin yksi pesu- ja rumpukuivaussykli. Saatiin seuraavat F.I.-tulokset:

	TAHT g/l Kudottu kangas		Neulottu kangas	
	F.I. värjät- tynä	F.I. P/R:n jälkeen	F.I. värjät- tynä	F.I. P/R:n jälkeen
20	-	2,2	3,4	3,0
	1	1,4	2,0	1,8
	2	1,0	1,2	1,4
	5	1,0	1,0	0,2
				0,6

Voidaan havaita että fibrilloitumistaipumus väheni merkittävästi myös matalimmilla TAHT:in pitoisuuksilla.

Esimerkki 10

Kudottua liuoskehrättyä selluloosakangasta, jota käytettiin esimerkissä 1, hangattiin liuoksella TAHT:ista (20 g/l) Detergylistä (2 g/l), Na_2CO_3 :a (2 g/l) ja Na_2SO_4 :a (25 g/l) 1 tunnin ajan 95 °C:ssa. Vertailunäytettä hangattiin samalla tavalla paitsi että TAHT jätettiin pois. Sitten kangasnäytteet valkaistiin upottamalla liuokseen vetyperoksidista (15 ml 35-%:ista liuosta litrassa), Prestogen PC:stä (1 g/l) (valkaisustabilisaattori, jota on saatavil-

la BASF AG:ltä) (Prestogen on tavaramerkki), Trilon C:stä (0,5 g/l) (Trilon on BASF AG:n tavaramerkki) ja NaOH:sta (1 g/l) 50 °C:ssa, minkä jälkeen lämpötila kohotettiin 85 °C:seen ja pidettiin siinä 60 minuutin ajan, minkä jälkeen näytteet huuhdeltiin. Sitten näytteet värjättiin Procion Brown H3R:llä tavalla, joka kuvattiin esimerkissä 6. Seuraavat tulokset saatiin F.I.:lle erilaisten määrien pesu- ja rumpukuivaussyklejä jälkeen:

		P/R-syklejä					
10		0	1	2	3	4	5
	Vertailu	4,5	4,5	4,7	5,1	6,5	4,9
	Käsitelty	0,5	0,0	0,0	0,3	0,4	0,0

Voidaan havaita, että valkaisukäsittely ei poistanut TAHT-käsittelyllä saatua vähenemistä fibrilloitumistaipumuksessa.

Esimerkki 11

Esimerkissä 1 käytettyä kudottua liuoskehrätyn selluloosan kangasta pantiin värjäyskoneeseen, joka sisälsi hauteen, joka oli 50 °C:sta vesipohjaista liuosta, joka sisälsi anionista tai ionitonta voiteluainetta. Kangas kuljetettiin hauteen läpi sen kostuttamiseksi ja sitten hauteeseen lisättiin TAHT:ia (4 g/l) mitä seurasi Na₂CO₃ (10 g/l) sekä Na₂SO₄:a (5 g/l) tuottaen pH:ksi 10,5 - 11,5. Hauteen lämpötila kohotettiin 95 °C:seen samalla kun kangas jatkoi kulkuaan hauteen läpi, ja tämä lämpötila pidettiin yllä 1 tunnin ajan. Näiden käsittelyolosuhteiden on havaittu tuottavan hyvän fiksaation ja vastustuskyvyn fibrilloitumista vastaan. Tavoitteena ollut TAHT:in fiksaatiotaso oli yli 1 %, edullisesti 1,2 - 1,5 % kankaan painosta. Sitten kangas saippuoitiin ja kuivattiin tuottaen kangas, jolla oli alhainen fibrilloitumistaipumus.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä sellaisen liuoskehrätyn selluloosakuidun valmistamiseksi, jolla on alhainen fibrilloitumistai-
 5 pumus, jossa menetelmässä liuoskehrättyä selluloosakuitua käsitellään kemiallisella reagenssilla, joka sisältää kak-
 si tai useampia selluloosan kanssa reaktiivisia funktio-
 naalisia ryhmiä, t u n n e t t u siitä, että kuitu, jo-
 hon käsittely kohdistetaan, on aikaisemmin kuivattu ja
 10 että kemiallinen reagenssi sisältää selluloosan kanssa reaktiivisina funktionaalisina ryhminä ainakin kaksi ryh-
 mää, jotka on valittu luokasta, johon kuuluvat elektrofiiliset hiili-hiili-kaksoissidokset ja niiden esimuodot sekä
 elektrofiiliset kolmijäseniset heterosykliset renkaat ja
 15 niiden esimuodot.

2. Menetelmä sellaisen liuoskehrätyn selluloosakuidun valmistamiseksi, jolla on alhainen fibrilloitumistai-
 pumus, jossa menetelmässä liuoskehrättyä selluloosakuitua käsitellään kemiallisella reagenssilla, joka sisältää kak-
 20 si tai useampia selluloosan kanssa reaktiivisia funktio-
 naalisia ryhmiä, t u n n e t t u siitä, että kuitu, jo-
 hon käsittely kohdistetaan, on aikaisemmin kuivattu ja
 että kemiallinen reagenssi reagoi selluloosan kanssa muo-
 dostaen ainakin kaksi alifaattista eetteriryhmää.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä,
 25 t u n n e t t u siitä, että kemiallinen reagenssi sisäl-
 tää ainakin yhden akryyliamido- tai akryyliesteriryhmän
 selluloosan kanssa reaktiivisena funktionaalisena ryhmänä.

4. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä,
 30 t u n n e t t u siitä, että kemiallinen reagenssi sisäl-
 tää ainakin yhden vinyylisulfoniryhmän selluloosan kanssa reaktiivisena funktionaalisena ryhmänä.

5. Minkä tahansa edeltävistä patenttivaatimuksista mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kemial-

linen reagenssi sisältää kahdesta kuuteen selluloosan kanssa reaktiivista funktionaalista ryhmää.

6. Minkä tahansa edeltävistä patenttivaatimuksista mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kemiallinen reagenssi sisältää ainakin yhden renkaan, johon on kiinnittynyt ainakin kolme selluloosan kanssa reaktiivista funktionaalista ryhmää.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kemiallinen reagenssi on triakryloyyliheksahydrotriatsiini.

8. Minkä tahansa edeltävistä patenttivaatimuksista mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kuitu käsitellään kemiallisen reagenssin vesiliuoksella.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vesiliuos on miedosti emäksinen.

10. Minkä tahansa edeltävistä patenttivaatimuksista mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kuitu käsitellään siten, että kuidun kanssa reagoi 0,2 - 5 paino-% kemiallista reagenssia, perustuen kuidun painoon.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kuitu käsitellään siten, että kuidun kanssa reagoi 0,5 - 3 paino-% kemiallista reagenssia, perustuen kuidun painoon.

12. Minkä tahansa edeltävistä patenttivaatimuksista mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kuitu, jolle käsittely suoritetaan, on läsnä kudottuna kankaana.

13. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1 - 11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kuitu, jolle käsittely suoritetaan, on läsnä neulottuna kankaana.

14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että neulottu kangas käsitellään kemiallisella reagenssilla köyden muodossa.

15. Minkä tahansa edeltävistä patenttivaatimuksista mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käsitelty kuitu seuraavaksi värjätään.

16. Minkä tahansa edeltävistä patenttivaatimuksista mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kemiallinen reagenssi on olennaiselta osin väritöntä.

5 17. Minkä tahansa edeltävistä patenttivaatimuksista mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kuidulla on olennaisesti sama väri ennen ja jälkeen käsittelyn kemiallisella reagenssilla.

10 18. Minkä tahansa edeltävistä patenttivaatimuksista mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kuitu on valmistettu ekstrudoimalla selluloosan liuosta tertiäärisen amiinin N-oksidissa vesihauteeseen, mitä seuraa pesu ja kuivaus.

