

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

60157

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 06.II.1965 (P 107 301)

Pierwszeństwo: 07.II.1964 Szwajcaria

Opublikowano: 15.VI.1970

Kl. 8 1, 4

MKP D 06 n, 3/12

UKD

Właściciel patentu: Ciba Société Anonyme, Bazylea (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania powłok lub warstw na materiałach włókienniczych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania powłok lub warstw na materiałach włókienniczych.

Sposobem według wynalazku na materiał włókienniczy nanosi się mieszaninę składników złożoną z kopolimeru i żywicy aminowej w roztworze organicznego rozpuszczalnika, przy czym użyty kopolimer wytwarzany jest z trzech składników a, b i c, z których składnik a, stosowany w ilości 15—50% wagowych stanowi ester winylowy alifatycznego kwasu jednokarboksylowego o 1—5 atomach węgla, składnik b stosowany w ilości 40—80% wagowych stanowi ester alkilowy kwasu akrylowego, zawierający resztę alkoholową o 1—12 atomach węgla, korzystnie 4—8 atomów węgla, zaś składnik c stosowany w ilości 2—10% wagowych stanowi kwas akrylowy. Jako żywicę aminową stosuje się żywicę aminową rozpuszczalną w rozpuszczalniku organicznym, stanowiącą korzystnie pochodną eterową metylołol-mocznika lub 1,3,5-triazyny, stosowaną korzystnie w ilości 5—30% wagowych żywicy w przeliczeniu na użyty kopolimer. Naniesioną na podłoże warstwę suszy się i utwardza w temperaturze 100—180°C.

Szczególnie odpowiednie są kopolimery zawierające 25—35% wagowych składnika a, 60—70% wagowych składnika b, oraz 4—6% wagowych składnika c. Jako składnik a stosuje się ester winylowy nasyconych jednokarboksylowych kwasów alifatycznych, zawierających 1—5 atomów węgla.

2

Przykładowo odpowiednimi estrami są mrówczan winylu, propionian winylu, a zwłaszcza octan winylu.

Odpowiednimi estrami alkilowymi są np. metylometakrylan, etyloakrylan, 2-etyloheksyloakrylan, dodecyloetakrylan, a zwłaszcza n-butyloaktylan.

Jako żywice aminowe rozpuszczalne w organicznych rozpuszczalnikach korzystnie stosuje się etery rozpuszczalne w organicznych rozpuszczalnikach, wytworzone z alifatycznych lub alicyklicznych alkoholi jednowodorotlenowych, zawierających 1—6, korzystnie 3—4 atomów węgla przez poddanie ich reakcji z metylołowymi pochodnymi mocznika lub 1,3,5-aminotriazyny zawierającej 2—3 grupy aminowe.

Jako 1,3,5-aminotriazyny stosuje się benzoguanaminę, acetoguanaminę, formoguanaminę, a zwłaszcza melaminę. W ogólności etery wywodzą się od metylołopochodnych, zawierających co najmniej 2 korzystnie 6 grup metylołowych. Jeden mol pochodnej metylołowej eteryfikowany jest 2—4 molami alkoholu jednowodorotlenowego, przy czym jako odpowiednie do wytwarzania alkohole stosuje się metanol, n-propanol, heksanol, cykloheksanol, a zwłaszcza n-butanol.

Szczególnie odpowiednimi żywicami aminowymi są etery takie jak dwubutylo-, trójbutylo- lub czterobutyloeter sześciometylołomelaminy.

Kopolimery stosowane w sposobie według wynalazku wytwarzane są w procesie kopolimeryzacji

prowadzonej w rozpuszczalniku organicznym w temperaturze 60–90°C, w obecności katalizatorów zdolnych do wytwarzania wolnych rodników.

Jako organiczne rozpuszczalniki stosuje się toluen, ksylen, aceton, dioksan, a zwłaszcza ester kwasu octowego lub symetryczny dwuchloroetan.

Sposobem według wynalazku korzystne powłoki uzyskuje się na tkaninie nylonowej i bawełnianej.

Powłoki charakteryzują się szczególnie dobrą odpornością na kilkakrotne traktowanie trójchloroetylenem.

Roztwór do wytwarzania powłoki lub warstwy przygotowuje się przez zmieszanie w temperaturze pokojowej obu wymienionych składników, to jest kopolimeru i żywicy aminowej, przy czym do mieszaniny można wprowadzać wypełniacze, pigmenty jak również środki zmiękczające oraz inne środki pomocnicze.

Roztwór nanosi się na podłoże według ogólnie znanych sposobów np. przez napawanie i wyżymanie materiału do żądanej zawartości naniesionego roztworu lub za pomocą urządzenia powlekającego korzystnie zaopatrzonego w nóż zbierający. Również roztwór powlekający można nanosić za pomocą malowania pędzlem lub natryskiwania. Po naniesieniu roztworu, produkt suszy się w temperaturze pokojowej lub w podwyższonej temperaturze korzystnie 40–80°C.

Utwardzanie powłok przeprowadza się w temperaturze 80–180°C, korzystnie 130–160°C.

Przedmiot wynalazku jest bliżej wyjaśniony w przykładach, w których temperatury podane są w stopniach Celsjusza, procenty oznaczają procenty wagowe, a określenie „pranie SNV” oznacza pranie tkaniny w temperaturze 60° roztworem zawierającym w 1 litrze 5 g mydła i 2 g sody.

Przykład I. Roztwór 77 g octanu winylu, 56 g akrylanu n-butyli i 7 g kwasu akrylowego w 210 g estru etylowego kwasu octowego ogrzewa się do wrzenia w kolbie o pojemności 500 ml, wyposażonej w mieszadło, termometr i chłodnicę zwrotną. Temperatura wrzenia wynosi około 78°C. Następnie do mieszaniny reakcyjnej wprowadza się 0,2 g nadtlenu benzoilu, powtarzając tę czynność czterokrotnie w 1-godzinnych odstępach. Po upływie 2 godzin do wprowadzenia ostatniej porcji mieszaninę reakcyjną studzi się. Otrzymuje się 438 g roztworu o średniej lepkości, wykazującego około 38% zawartości polimeru. Wydajność reakcji wynosi 93–94% wydajności teoretycznej.

100 g tego roztworu polimeru miesza się z 5 g n-butanolowego 80%-owego roztworu eteru sześciometylolomelaminy, zawierającego 2–3 grupy n-butyloeterowe oraz 10 ml estru octowego. Otrzymaną mieszaniną pokrywa się dwukrotnie tkaninę nylonową, susząc między jednym i drugim pokrywaniem, a następnie tkaninę suszy się w ciągu 15–20 minut w temperaturze 80°C, po czym utwardza 5 minut w temperaturze 150°C. Warstwa naniesionego materiału wynosi 18,35 g/m².

Powleczona tkanina ma suchy, nieco papierowy chwyt. Po trzykrotnym, trwającym 30 minut za-

nurzeniu tej tkaniny w trójchloroetylenie w temperaturze pokojowej strata warstwy wynosi 13,5%. Próba Heermann'a to jest próba szczelności tkaniny na wodę pod ciśnieniem słupa wody do 150 cm, wykazuje tę górną granicę ciśnienia 150 cm zarówno po trzykrotnym praniu tkaniny metodą SNV-3, jak też i po praniu jej trójchloroetylenem.

Przykład II. Roztwór 63 g octanu winylu, 70 g akrylanu n-butyli i 7 g kwasu akrylowego w 210 g estru etylowego kwasu octowego poddaje się polimeryzacji według sposobu opisanego w pierwszej części przykładu I. Otrzymuje się 344 g roztworu o średniej lepkości, zawierającego 37,6% polimeru, to jest wydajność procesu polimeryzacji wynosi 92% wydajności teoretycznej.

100 g tego roztworu polimeru miesza się z 5 częściami n-butanolowego 80%-owego roztworu eteru sześciometylolomelaminy o 2–3 grupach n-butyloeterowych oraz 10 ml estru octowego. Otrzymaną mieszaniną pokrywa się tkaninę nylonową jak w przykładzie I. Grubość warstwy wynosi 19,07 g/m². Otrzymana tkanina ma miękki suchy chwyt. Po trzykrotnym, trwającym po 30 minut moczeniu tkaniny w trójchloroetylenie w temperaturze pokojowej, strata warstwy wynosi 8%. Próba Heermann'a po trzykrotnym praniu SNV-3, jak również po praniu w trójchloroetylenie, wykazuje maksymalną wartość ciśnienia 150 cm słupa wody.

Przykład III. Roztwór 56 g octanu winylu, 77 g akrylanu n-butyli oraz 7 g kwasu akrylowego w 210 g estru etylowego kwasu octowego poddaje się polimeryzacji w sposób opisany w pierwszym ustępie przykładu I. Otrzymuje się 351 g roztworu o średniej lepkości, zawierającego 37,3% polimeru, co oznacza 92–93% wydajności teoretycznej.

100 g tego roztworu polimeru miesza się z 5 g n-butanolowego 80%-owego roztworu eteru sześciometylolomelaminy o 2–3 grupach n-butyloeterowych oraz 10 ml estru octowego. Otrzymaną mieszaniną pokrywa się tkaninę nylonową jak w przykładzie I. Grubość warstwy wynosi 18,4 g/m². Tkanina ma suchy, nieco papierowy chwyt. Po trzykrotnym, trwającym po 30 minut moczeniu tej tkaniny w trójchloroetylenie, w temperaturze pokojowej strata warstwy wynosi 12,5%. Próba Heermann'a po trzykrotnym praniu tkaniny SNV-3, jak również po praniu w trójchloroetylenie, wykazuje maksymalną wartość ciśnienia 150 cm słupa wody.

Przykład IV. Roztwór 26,6 g octanu winylu, 105 g akrylanu n-butyli i 8,4 g kwasu akrylowego w 210 g estru etylowego kwasu octowego poddaje się polimeryzacji w sposób opisany w pierwszym ustępie przykładu I. Otrzymuje się 349 g roztworu o średniej lepkości, zawierającego 37,8% polimeru, co oznacza wydajność procesu polimeryzacji 93–94% wydajności teoretycznej.

100 g tego roztworu miesza się z 5 g n-butanolowego 80%-owego roztworu eteru sześciometylomelaminy o 2—3 grupach n-butyloeterowych oraz 10 ml estru octowego. Mieszaniną tą pokrywa się nylonową tkaniną według sposobu podanego w przykładzie I. Grubość warstwy 15,9 g/m². Tkanina ma miękki, suchy chwyt. Po trzykrotnym, trwającym po 30 minut moczeniu tej tkaniny w tróchloroetylenie w temperaturze pokojowej strata warstwy wynosi 8,9%. Próba Heermann'a po trzykrotnym praniu tkaniny SNV-3, jak również po praniu jej w tróchloroetylenie, wykazuje maksymalną wartość ciśnienia 150 cm słupa wody.

Przykład V. Roztwór 42 g octanu winylu, 91 g akrylanu n-butyłu i 7 g kwasu akrylowego w 210 g estru etylowego kwasu octowego poddaje się procesowi polimeryzacji według sposobu podanego w pierwszej części przykładu I. Otrzymuje się 340 g roztworu o średniej lepkości, zawierającego 38,7% polimeru, co oznacza 93—94% wydajności teoretycznej procesu polimeryzacji.

100 g tego roztworu miesza się z 5 g n-butanolowego 80%-owego roztworu eteru sześciometylomelaminy o 2—3 grupach n-butyloeterowych oraz 10 ml estru octowego. Mieszaniną tą pokrywa się nylonową tkaniną według sposobu podanego w przykładzie I. Grubość warstwy 18,34 g/m². Tkanina ma miękki, suchy chwyt. Po trzykrotnym, trwającym po 30 minut moczeniu tej tkaniny w tróchloroetylenie w temperaturze pokojowej, strata warstwy wynosi 10,4%. Próba Heermann'a po trzykrotnym praniu tkaniny metodą SNV-3, jak również po praniu w tróchloroetylenie, daje maksymalną wartość ciśnienia 150 cm słupa wody.

Przykład VI. 100 g roztworu polimeru opisanego w przykładzie V miesza się z 5 g 75%-owego n-butanolowego roztworu mono-n-butylo-eteru dwumetylolomocznika oraz z 20 ml estru octowego. Otrzymaną mieszaniną traktuje się nylonową tkaniną według sposobu podanego w przykładzie I, przy czym grubość warstwy wynosi 13,2 g/m². Tkanina ma miękki, suchy chwyt. Po trzykrotnym, trwającym po 30 minut moczeniu w tróchloroetylenie w temperaturze pokojowej strata warstwy wynosi 13,1%. Próba Heermann'a po trzykrotnym praniu metodą SNV-3, jak również po praniu w tróchloroetylenie, daje maksymalną wartość ciśnienia 150 cm słupa wody.

Przykład VII. 100 g roztworu polimeru, opisanego w przykładzie V miesza się z 5 g n-butyloowego 65%-owego roztworu żywicy lakowej, stanowiącej hydroksymetylobenzoguanaminę zeterowaną n-butanolem oraz z 20 ml estru octowego. Mieszaniną tą pokrywa się nylonową tkaniną według sposobu podanego w przykładzie I. Grubość warstwy wynosi 14,6 g/m². Tkanina ma miękki chwyt. Po trzykrotnym, trwającym po 30 minut moczeniu tkaniny w tróchloroetylenie w temperaturze pokojowej, strata warstwy wynosi 17,5%. Próba Heermann'a po trzykrotnym praniu metodą

SNV-3 daje górną warstwę ciśnienia 150 cm słupa wody, a po praniu tróchloroetylenem jeszcze 111 cm słupa wody.

Przykład VIII. 100 g roztworu polimeru opisanego w przykładzie V, miesza się z 5 g pięciometylowego eteru sześciohydroksymetylomelaminy (97% suchej substancji, reszta woda) oraz z 20 ml estru octowego. Mieszaniną tą traktuje się tkaniną nylonową według sposobu podanego w przykładzie I. Grubość warstwy wynosi 13,8 g/m². Tkanina ma miękki chwyt. Po trzykrotnym, trwającym po 30 minut moczeniu tkaniny w tróchloroetylenie o temperaturze pokojowej, strata warstwy wynosi 11,5%. Próba Heermann'a po trzykrotnym praniu tkaniny metodą SNV-3, jak również po praniu w tróchloroetylenie, daje górną wartość ciśnienia 150 cm słupa wody.

Przykład IX. 100 g roztworu polimeru opisanego w przykładzie V, miesza się z 5 g czterometyloeteru sześciohydroksymetylomelaminy (97% suchej substancji, reszta woda) oraz 20 ml estru octowego. Mieszaniną tą pokrywa się tkaniną nylonową według sposobu podanego w przykładzie I. Grubość warstwy wynosi 14,2 g/m². Tkanina ma chwyt miękki. Po trzykrotnym, trwającym po 30 minut moczeniu tkaniny w tróchloroetylenie o temperaturze pokojowej, strata warstwy wynosi 13,2%. Próba Heermann'a po trzykrotnym praniu metodą SNV-3, jak również po praniu w tróchloroetylenie, daje górną wartość 150 cm słupa wody.

Przykład X. Roztwór 25 g octanu winylu, 69 g n-butyloakrylanu i 6 g kwasu akrylowego w 100 g etoksyetylooctanu, poddaje się polimeryzacji według sposobu opisanego w pierwszej części przykładu I. Otrzymuje się 200 g roztworu o średniej lepkości, wykazującego około 50% zawartości polimeru. Wydajność reakcji wynosi 93% wydajności teoretycznej.

100 g tego roztworu polimeru miesza się z 4,15 g 60%-owego roztworu, stnowiącego produkt kondensacji 126 części wagowych melaminy z 405,5 częściami wagowymi 37% aldehydu mrówkowego.

Otrzymaną mieszaniną pokrywa się tkaniną nylonową i tkaniną bawełnianą, jak w przykładzie I, ale z tą różnicą, że proces utwardzania prowadzi się w temperaturze 180°C zamiast 150°C.

Obie powleczone tkaniny mają bardzo miękki i suchy chwyt.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania powłok lub warstw na materiałach włókienniczych, **znamienny tym**, że na materiały włókiennicze nanosi się mieszaninę składników w roztworze organicznego rozpuszczalnika, złożoną z kopolimeru i żywicy aminowej, przy czym użyty kopolimer wytwarza się z trzech składników a, b i c, z których składnik oznaczony symbolem a stosowany w ilości 15—50% wagowych stanowi ester winy-

lowy alifatycznego jednokarboksylowego kwasu o 1—5 atomach węgla, składnik oznaczony symbolem b stosowany w ilości 40—80% wagowych stanowi ester alkilowy kwasu akrylowego, zawierający resztę alkoholową o 1—12 atomach węgla, zaś składnik c stosowany w ilości 2—10% wagowych stanowi kwas akrylowy, a jako żywicę aminową stosuje się żywicę aminową rozpuszczalną w rozpuszczalniku organicznym, stanowiącą korzystnie eterowe pochodne hydroksymetylo-mocznika lub 1,3,5-metyloamino-1,3,5-triazyn, stosowaną korzystnie w ilości 5—30% wagowych w przeliczeniu na

użyty kopolimer, i następnie naniesioną warstwę suszy się i utwardza w temperaturze 100—180°C.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako składniki a, b i c kopolimeru odpowiednio stosowane są octan winylu, akrylan n-butyłu i kwas akrylowy.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako żywicę aminową stosuje się eter butylowy sześciometylolomelaminy.
4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że jako materiał włókienniczy stosuje się tkaninę nylonową.