

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

88986

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

MKP D06m 13/58
D06m 15/54

Zgłoszono: 02.08.72 (P. 157068)

Pierwszeństwo: 04.08.71 dla zastrz. nr 1—3,
5—11, 15—17,
19—29 Szwajcaria

Int. Cl.² D06M 13/38
D06M 15/54

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.73

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1977

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego

Patent Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Ciba Geigy AG., Bazylea (Szwajcaria)

Sposób utrwalania materiałów nietkanych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób utrwalania materiałów nietkanych (runowych) z włókien szklanych lub z włókien naturalnych albo syntetycznych, zwłaszcza poliamidowych, poliestrowych, poliakrylonitrylowych, polipropylenowych lub wiskozowych, metodą pianową przy użyciu środków wiążących i pomocniczych środków pianotwórczych.

Przy produkcji materiałów nietkanych (runowych) wytwarza się najpierw włóknistą warstwę wyjściową (runa).

Takie runo charakteryzuje się jednak zupełnym brakiem wytrzymałości i dlatego jest ono utrwalone za pomocą środków wiążących nanoszonych w procesie fulardowania albo metodą natryskiwania pod zwiększonym ciśnieniem lub metodą pianową. Metoda pianowa charakteryzuje się tą zaletą, że umożliwia szybsze wysuszenie materiału, ponieważ nanoszony w postaci piany roztwór zawiera do 50% powietrza zamiast wody, jak i tą zaletą, że ten sposób nanoszenia ułatwia punktowe odkładanie substancji utrwalającej w miejscach krzyżowania się włókien. W metodzie pianowej razem ze środkiem utrwalającym stosuje się znaczne ilości substancji powierzchniowo czynnych, co powoduje konieczność dodatkowej obróbki polegającej na wymywaniu substancji powierzchniowo czynnej z utrwalonego materiału i dlatego też metoda pianowa pomimo swych zalet jest obecnie stosunkowo niezbyt często stosowana.

2

Według znanego sposobu w metodzie pianowej środek wiążący rozcieńcza się najpierw odpowiednią ilością wody, emulguje w wodzie, po czym dodaje środek powierzchniowo czynny i intensywnie miesza w celu wprowadzenia możliwie dużej ilości powietrza. Ten sposób postępowania w zasadzie nie jest wystarczający dla wprowadzenia żądanej ilości powietrza i dlatego też do mieszaniny wtłacza się dodatkowo powietrze poprzez dysze o subtelny przekroju lub dodaje się tzw. środki porotwórcze to jest np. kwaśny węglan sodu i kwas octowy lub azodwukarbonamid lub tzw. związki promotujące lub aktywujące.

Stwierdzono, że można wyeliminować proces mycia przy stosowaniu metody pianowej, jeśli zamiast dotychczas ogólnie stosowanych środków powierzchniowo czynnych wprowadzi się niżej określone reaktywne tensydy.

Zastosowane w sposobie według wynalazku związki, określone jako „reaktywne tensydy” są substancjami powierzchniowo czynnymi rozpuszczalnymi zarówno w wodzie, jak i organicznych rozpuszczalnikach, charakteryzującymi się zdolnością obniżania napięcia powierzchniowego rozpuszczalnika, jak i ulegania usieciowaniu w odpowiednich warunkach, jak zwłaszcza w środowisku kwaśnym lub w podwyższonej temperaturze. W wyniku usieciowania związki te zostają pozbawione właściwości substancji powierzchniowo czynnej i przechodzą w nierozpuszczalne produkty.

Przedmiotem wynalazku jest sposób utrwalania nietkanych materiałów, metodą pianową przy użyciu środków wiążących i pianotwórczych, polegający na tym, że materiały nietkane (runowe) traktuje się w temperaturze pokojowej, wodną zaprawą o wartości pH 2—4,5, zawierającą rozpuszczalny lub dający się dyspergować w wodzie środek wiążący i jako pomocniczy środek pianotwórczy reaktywny tensyd stanowiący związek o wysokiej aktywności powierzchniowej, taki jak zeteryfikowana hydroksymetylenomelamina lub zeteryfikowany hydroksymetylenomocznik albo kondensat wstępny aminoplastu zawierający zeteryfikowane grupy hydroksymetylenomocznika lub hydroksymetylenomelaminy, przy czym reaktywny tensyd zawiera reszty związków monohydroksylowych o co najmniej 4 atomach węgla i reszty amin zawierających grupy hydroksylowe lub reszty glikolu polietylenowego albo reszty hydroksylowe, w których atomy węgla związane są z grupami o wzorze $\text{Me-O}_3\text{S}$, gdzie Me oznacza atom metalu alkalicznego lub reszty alifatycznych kwasów hydroksykarboksylowych, które poprzez grupy hydroksylowe związane są z hydroksymetylenomelaminą lub z hydroksymetylenomocznikiem i ewentualnie reszty zawierających grupy hydroksylowe amin z tym, że wyżej określony reaktywny tensyd, w odpowiednich warunkach, charakteryzuje się zdolnością ulegania usieciowaniu i przechodzenia w związek nierozpuszczalny, nieodwracalnie pozbawiony właściwości substancji powierzchniowej czynnej, a następnie materiał poddaje się obróbce cieplnej w temperaturze 60—190, korzystnie 90—150°C.

Stosowane w sposobie według wynalazku tensydy, określone jako „reaktywne tensydy” stanowią zwłaszcza kondensaty uzyskane w wyniku reakcji mocznika lub melaminy z formaldehydem. Tensydy tego rodzaju znane są np. z francuskich opisów patentowych nr 1065686 lub 1381811 albo 1470103 lub 1581989.

Jako związki azotowe, zdolne do tworzenia z formaldehydem kondensatów określonych jako „reaktywne tensydy” wymienia się: 1,3,5-aminotriazyny, jak N-podstawione melaminy, np. N-butylo-melamina, N-trójklorowcometylomelamina, jak ammelina, guanamina, np. benzoguanamina, acetoguanamina jak również i dwuguanamina. Również odpowiednie są alkilo- i arylo-moczniki i tiomoczniki, alkilenomoczniki, np. propylenomocznik, acetylenodwumocznik lub 4,5-dwuhydroksyimidazolidon-2 i jego pochodne, np. 4,5-dwuhydroksyimidazolidon-2 związany poprzez grupę hydroksylową umiejscowioną w położeniu 4, z grupą o wzorze $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH-CH}_2\text{OH}$. Szczególnie odpowiednie są związki wytworzone z hydroksymetylolowanego mocznika i melaminy, a zwłaszcza produkty wytwarzane ze związków podstawionych wieloma grupami hydroksymetylenowymi. Jako produkty wyjściowe odpowiednie są zarówno jednocząsteczkowe jak i bardziej skondensowane kondensaty wstępne. Kondensaty wstępne aminoplastów stosowane jako produkty wyjściowe do wytwarzania reaktywnych tensydów mogą również występować w postaci eterów alkanoli o 1—3 atomach węgla, jak zwłaszcza eteru metylowego.

W sposobie według wynalazku, jako reaktywne tensydy mogą być również stosowane liczne różne tensydy o charakterze związków niejonowych, anionowych i kationowych. Szczególnie odpowiednie są reaktywne tensydy o charakterze związków niejonowych, jak np. zdolne do utwardzania kondensaty wstępne aminoplastów zawierające grupy hydroksymetylenowe zeteryfikowane częściowo związkami hydroksylowymi oznaczonymi symbolem 1, takie jak związki hydroksylowe o wzorze $\text{HO-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-}_n\text{-H}$, w którym n oznacza liczbę całkowitą 2—115 i które częściowo są zeteryfikowane alkoholem o 4—18 atomach węgla.

Jako wyżej wymienione związki oznaczone symbolem 1 wymienia się zwłaszcza glikole polietylenowe, a jako alkohole, alkohol amyłowy, heksanol-1/, 2-etylobutanol-1/, dodekanol, alkohol benzylowy, alkohol stearylowy, a zwłaszcza n-butanol.

Szczególnie korzystne jako reaktywne tensydy są dające się utwardzać etery hydroksymetylenomocznika lub hydroksymetylenomelaminy, w których grupy hydroksymetylenowe są częściowo zeteryfikowane glikolem polietylenowym o ciężarze cząsteczkowym 1000—5000, a częściowo alkanolem o 4—7 atomach węgla, takie jak np. reaktywne tensydy wymienione we francuskim opisie patentowym nr 1381811.

Również odpowiednie, jako niejonowe reaktywne tensydy są związki niskocząsteczkowe, jak zwłaszcza monomeryczne reaktywne tensydy wytworzone z karbamidów. Związki tego typu można wytworzyć z mono-hydroksymetylenowych pochodnych karbamidu przez zeteryfikowanie hydrofobowym lub hydrofilowym związkiem hydroksylowym, następnie poddanie reakcji z formaldehydem lub związkiem zdolnym do odszczepiania formaldehydu i następne zeteryfikowanie wprowadzonej w ten sposób drugiej grupy hydroksymetylenowej, za pomocą związku hydroksylowego o charakterze hydrofobowym lub hydrofilowym, tak aby otrzymany reaktywny tensyd zawierał co najmniej jedną grupę hydrofilową i jedną grupę hydrofobową.

Odpowiednie niskocząsteczkowe reaktywne tensydy wywodzą się z monohydroksymetylenowych pochodnych acyklicznych moczników, jak zwłaszcza monohydroksymetylenomocznik.

Te reaktywne tensydy można wytworzyć, np. jeśli związek oznaczony symbolem 1b, stanowiący aminę o ogólnym wzorze $\text{H}_2\text{N-CO-NH-O-R}$, w którym R oznacza rodnik alkilowy lub alkenylowy o 6—22 atomach węgla, rodnik alkilocykloheksylowy lub alkilofenyłowy o 2—12 atomach węgla, korzystnie o 6—10 atomach węgla w reszcie alkilowej lub cykloalkilowej o 8—12 atomach węgla, poddaje się reakcji z formaldehydem lub związkiem zdolnym do wydzielania formaldehydu i otrzymany produkt eteryfikuje polialkilenoglikolem o średnim ciężarze cząsteczkowym nie wyższym od 2000, a korzystnie wynoszącym 106—1500. Symbol R oznacza korzystnie rodnik alkilowy lub alkenylowy o 6—22, a zwłaszcza 10—18 atomach węgla.

Jako reaktywne tensydy o charakterze związków anionowych odpowiednie są kondensaty wstępne aminoplastów o grupach hydroksymetylenowych

zetyfikowanych częściowo związkami monohydroksylowymi zawierającymi co najmniej 4 atomy węgla, a częściowo zetyfikowane alkanolami zawierającymi co najmniej dwie grupy hydroksylowe oraz zawierające przy atomach węgla grupy o wzorze MeO_3S , w którym Me oznacza atom metalu alkalicznego, również takiego jak sód, potas lub lit. Jako szczególnie odpowiednie tensydy tego typu wymienia się przede wszystkim zetyfikowane hydroksymetylenomoczniki lub hydroksymetylenomelaminy, w których grupy hydroksymetylenowe są zetyfikowane częściowo alkanolami o 4–18 atomach węgla, a częściowo alkanolami o ogólnym wzorze $\text{N}/\text{OCH}_2\text{CH}_2/\text{a}-\text{OH}$, w którym m oznacza liczbę całkowitą nie wyższą od 25, a które zawierają przy atomach węgla grupy o wzorze $\text{Me}-\text{O}_3-\text{S}-$, w którym Me oznacza atom metalu alkalicznego. Anionowe tensydy tego typu są wymienione w francuskim opisie patentowym nr 1470103.

Innymi interesującymi reaktywnymi tensydami o anionowym charakterze są kondensaty wstępne aminoplastów o grupach hydroksymetylenowych zetyfikowanych częściowo związkami monohydroksylowymi o 4–22 atomach węgla, a częściowo alifatycznymi kwasami hydroksykarboksylowymi o 2–4 atomach węgla jak i ewentualnie częściowo zetyfikowane alkanoloaminą o 2–6 atomach węgla. Spośród tego typu reaktywnych tensydów wymienia się zwłaszcza hydroksymetylenomoczniki i hydroksymetylenomelaminy o grupach hydroksymetylenowych, zetyfikowanych częściowo alkanolami o 4–22 atomach węgla, a częściowo zetyfikowanych nasyconymi kwasami hydroksyalkylkarboksylowymi o 2–5 atomach węgla, jak i ewentualnie częściowo zetyfikowanych, etanolo-, dwuetanolo- lub trójetanololoaminą. Anionowe tensydy tego typu są wymienione w francuskim opisie patentowym nr 1581989.

Jako tzw. kationowe reaktywne tensydy odpowiednie są kondensaty wstępne aminoplastów o grupach hydroksymetylenowych częściowo zetyfikowanych alkanolem lub kwasem tłuszczowym o 4 atomach węgla i częściowo zetyfikowanych alkanoloaminą o 2–6 atomach węgla. Szczególnie korzystnymi tensydami tego typu są hydroksymetylenomelaminy o grupach hydroksymetylenowych zetyfikowanych częściowo alkanolem o 4–22 atomach węgla i częściowo zetyfikowanych etanolo-, dwuetanolo-, lub trójetanololoaminą. Reaktywne, kationowe, tensydy tego typu są wymienione w francuskim opisie patentowym nr 1065686.

Reaktywne tensydy anionowe i kationowe są korzystniejsze od niejonowych reaktywnych tensydów.

W sposobie według wynalazku reakcję prowadzi się korzystnie w środowisku wodnym, jednak można również stosować środowisko rozpuszczalnika organicznego zwłaszcza mieszającego się z wodą, jak alkohol, glikol lub mieszaniny rozpuszczalnika organicznego z wodą.

W sposobie według wynalazku reaktywny tensyd można przeprowadzać w postaci nieodwracalnie nierozpuszczalną za pomocą różnych metod, z których należy wymienić zwłaszcza stosowanie pod-

wyższonej temperatury, nastawienie roztworu na odpowiednią wartość pH, dodanie odpowiednich substancji, które wiążąc się z tensydami lub z kondensatami wstępnymi aminoplastów tworzą wysokocząsteczkowe produkty, a zwłaszcza dodanie tak zwanych katalizatorów utwardzenia, tj. związków o charakterze kwasowym.

Jeśli reakcję utwardzania prowadzi się w środowisku wodnym wówczas mieszaninę korzystnie doprowadza się do odczynu o wartości pH 2–4,5, a zwłaszcza 2,8–3,5, za pomocą niskocząsteczkowych alifatycznych kwasów karboksylowych, takich jak kwas mrówkowy, octowy, cytrynowy lub kwasów nieorganicznych, jak kwas fosforowy lub jego sole, jak i kwaśne lub ulegające hydrolizie sole, takie jak siarczan glinu, tlenochlorek tytanu, chlorek magnezu, sole amonowe mocnych kwasów, takie jak chlorek amonu, amonu azotan, siarczan lub amonu dwuwodorofosforan. Można również stosować środki utleniające powodujące utlenienie formaldehydu do kwasu mrówkowego, takie jak nadtlenek wodoru. Korzystne jest zwłaszcza stosowanie lotnych kwasów.

Jako środki wiążące, w sposobie według wynalazku można stosować wszystkie środki dotychczas stosowane w procesach utrwalania, korzystnie jednak takie środki, które są rozpuszczalne w wodzie lub zdolne do tworzenia zawiesin w wodzie. Jako odpowiednie środki wiążące wymienia się przykładowo żywice akrylowe, kopolimer butadien (styren, kopolimer butadien/akrylonitryl), polimery styrenowe, żywice melaminowe, epoksydowe, poliestrowe, poliuretan, żywice fenolowe, polioctan winylu, polialkohol winylowy, polichlorek winylu, naturalny lateks, a zwłaszcza produkty otrzymywane ze związków epoksydowych.

Jako środki wiążące szczególnie odpowiednie są produkty reakcji związków epoksydowych z aminami alifatycznymi i z zasadowymi poliamidami lub dwukarboksylowymi kwasami.

Tego rodzaju produkty wytwarza się z epoksydów, amin alifatycznych i zasadowych poliamin, np. przez poddanie reakcji zasadowego poliamidu w środowisku organicznego rozpuszczalnika, w temperaturze do 95°C, z produktem reakcji wytworzonym z co najmniej jednego związku epoksydowego oznaczonego symbolem a), stanowiącego związek zawierający co najmniej 2 grupy epoksydowe w cząsteczce i z co najmniej jednej wysokocząsteczkowej aminy alifatycznej o 12–22 atomach węgla oznaczonej symbolem b), przy utrzymaniu proporcji równoważnikowej grup epoksydowych do aminowych jak 1:0,1–0,85 z tym, że poliamid użyty w tej reakcji wytwarzany jest przez poddanie kondensacji związku oznaczonego symbolem c), stanowiącego polimeryczny nienasycony kwas tłuszczowy, ze związkiem oznaczonym symbolem c'), stanowiącym polialkilenopoliaminę, przy utrzymaniu proporcji równoważnikowej grup epoksydowych składników oznaczonych symbolami a) i b), do grup aminowych zasadowego poliamidu wytworzonego ze składników c i c' jak 1:1 do 1:6, korzystnie 1:1–1:5, przy czym najpóźniej po zakończeniu reakcji ewentualnie dodaje się taką ilość kwasu, aby próbka mieszaniny poreakcyjnej po

zadaniu wodą wykazywała odczyn o wartości pH 2—8.

Określenie „proporcja równoważnikowa” dotyczy ilości substratów wyrażonych w gramach, zawierających odpowiednio 1 mol monoaminy lub 1 mol grup epoksydowych.

Również odpowiednie są produkty reakcji uzyskane ze związków epoksydowych, amín alifatycznych i kwasów dwukarboksylowych. Produkty takie wytwarza się w środowisku organicznego rozpuszczalnika z co najmniej jednego związku oznaczonego symbolem a), stanowiącego związek epoksydowy zawierający w cząsteczce co najmniej dwie grupy epoksydowe, jak i co najmniej jednej aminy oznaczonej symbolem b), stanowiącej wysokocząsteczkową aminę alifatyczną oraz z co najmniej jednego kwasu oznaczonego symbolem c), stanowiącego alifatyczny nasycony kwas dwukarboksylowy o co najmniej 7 atomach węgla, jak i ewentualnie z bezwodnika kwasowego oznaczonego symbolem c₂), stanowiącego bezwodnik aromatycznego kwasu dwukarboksylowego o co najmniej 8 atomach węgla albo alifatycznego kwasu dwu- lub jednokarboksylowego o co najmniej 4 atomach węgla i ewentualnie następne poddanie reakcji tego produktu z jednym lub kilkoma składnikami takimi jak związek oznaczony symbolem d) stanowiący kondensat wstępny aminoplastu o grupach alkiloeterowych, związek oznaczony symbolem e) stanowiący alifatyczny diol o 2—22 atomach węgla i związek oznaczony symbolem f), stanowiący organiczny związek polifunkcyjny, zwłaszcza dwufunkcyjny, który jako funkcyjne grupy lub atomy zawiera labilne atomy chlorowca, grupy winylowe lub estrowe albo najwyższej jedną grupę kwasową, nitylową, hydroksylową lub epoksydową razem z co najmniej jedną inną grupą funkcyjną lub atomem wyżej wymienionego typu, przy czym reakcję prowadzi się ewentualnie w podwyższonej temperaturze w organicznym rozpuszczalniku aż do uzyskania produktu końcowego zawierającego wolną grupę karboksylową, po czym otrzymany produkt w danym przypadku poddaje się reakcji z zasadą oznaczoną symbolem g) stanowiącą amoniak lub rozpuszczalną w wodzie organiczną zasadę, jak zwłaszcza alifatyczna trzeciorzędowa monoamina lub poliamina, przy czym środowisko reakcji ewentualnie alkalizuje się za pomocą amoniaku lub rozpuszczalnych w wodzie zasad organicznych, tak aby próbka mieszaniny po reakcyjnej po rozcieńczeniu wodą wykazywała wartość pH 7,5—12,0.

Związki epoksydowe oznaczone wyżej symbolem a) wywodzą się zwłaszcza z wielowartościowych fenoli lub polifenoli, takich jak rezorcyna, produkty kondensacji fenoli z formaldehydem typu rezoli lub nowolaków. Do wytwarzania związków epoksydowych szczególnie odpowiednie są dwufenole, jak dwu-/4'-hydroksyfenilo/-metan, a zwłaszcza 2,2-dwu-/4'-hydroksyfenilo/-propan.

Szczególnie korzystne są związki epoksydowe 2,2-dwu-/4'-hydroksyfenilo/-propanu zawierające grupy epoksydowe w ilości 1,8—5,8 równoważników na 1 kg związku, określone wzorem podanym na rysunku, w którym symbol x oznacza prze-

ciętą wartość liczbową 0—0,85. Związki te otrzymuje się przez poddanie reakcji epichlorohydryny, z 2,2-dwu-/4'-hydroksyfenilo/-propanem.

Jako odpowiednie wysokocząsteczkowe aminy alifatyczne oznaczone wyżej symbolem b) należy wymienić zwłaszcza mono-aminy o 12—22 atomach węgla, określone wzorem $\text{CH}_2\text{--}(\text{CH}_2)_x\text{NH}_2$, w którym X oznacza całkowitą wartość liczbową 11—21, a zwłaszcza 17—21. Jako odpowiednie aminy wymienienia się również np. laurylo-, palmitylo-, stearylo-, arachidylo- lub behenilo-aminę. Również można stosować mieszaniny tych amin, uzyskiwanych jako produkt techniczny.

Dobiera się takie ilości składników oznaczonych wyżej symbolami a) i b), aby związek epoksydowy występował w nadmiarze, to jest, aby na 1 grupę aminową związku oznaczonego symbolem b) przypadała więcej niż 1 grupa epoksydowa.

Dla uzyskania tensusu odpowiedniego do stosowania w sposobie według wynalazku, dobiera się takie proporcje obu wyżej wymienionych składników, aby 1 grupa epoksydowa przypadała na 0,1—0,5 grup aminowych, tj. aby ilość związku epoksydowego odpowiadająca 1 równoważnikowi epoksydowemu przypadała na 0,1—0,5 równoważników grup aminowych. Korzystnie stosuje się związek epoksydowy i związek aminowy odpowiednio w proporcji równoważnikowej grup epoksydowych do aminowych jak 1:0,1—0,5, a zwłaszcza 1:0,25—0,5.

Reakcję między składnikami oznaczonymi wyżej symbolami a) i b) prowadzi się korzystnie w temperaturze 80—120°C, a zwłaszcza 100°C.

Oznaczone wyżej symbolem c) składniki do wytwarzania zasadowych poliamidów stanowiące polimeryczne nienasycone kwasy tłuszczowe są zwłaszcza dimerami lub trimerami alifatycznych kwasów tłuszczonych zawierających nienasycone wiązanie etylenowe. Szczególnie odpowiednimi są produkty wytworzone w reakcji poliaalkilenopoliamin oznaczonych wyżej symbolem c'), z oznaczonymi wyżej symbolem c) dimerami lub trimerami alifatycznych kwasów tłuszczonych o nienasyconym wiązaniu etylenowym, wywodzącym się z kwasów monokarboksylowych o 16—22 atomów węgla. Takimi kwasami monokarboksylowymi są kwasy tłuszczowe zawierające co najmniej jedno, a korzystnie 2—5 nienasyconych wiązań etylenowych. Przedstawicielami kwasów tego typu są kwasy takie jak np. kwas olejowy, hiragonowy, eleostearynowy, likanowy, arachidonowy, klupanodonowy, a zwłaszcza linolowy i linolenowy. Wymienione kwasy tłuszczowe można uzyskać z naturalnych olejów, w których występują one zwłaszcza w postaci glicerydów.

Wymienione wyżej dimery i trimery kwasów tłuszczonych wytwarza się w znany sposób przez dimeryzację kwasów monokarboksylowych wyżej podanego typu. Tak zwane dimery kwasów tłuszczonych zawierają zazwyczaj pewną ilość trimeru jak i niewielką ilość monomerycznych kwasów.

Jako składnik oznaczony wyżej symbolem c) szczególnie odpowiedni jest di- lub trimeryzowany kwas linolowy lub linolenowy. Techniczny produkt zawiera zazwyczaj te kwasy w ilości 75—85% wagowych jako kwasy zdimeryzowane oraz 4—25%

wagowych trimeru i śladowe ilości monomeru, wynoszące do 3% wagowych. Proporcja molowa dimeru do trimeru wynosi zazwyczaj 5:1—36:1.

Jako składnik oznaczony wyżej symbolem c') odpowiednio są zwłaszcza poliaminy, jak dwuetylenotriamina, trójetylenotetramina lub czteroetylenopentamina, jak i aminy o wzorze $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$, w którym n oznacza wartość liczbową 1, 2 lub 3.

W przypadku użycia mieszaniny amin, symbol n w wyżej podanym wzorze może oznaczać niecałkowitą średnią wartość liczbową między 1 i 2. Jako szczególnie korzystny wymienia się zasadowy poliamid wytworzony z dimerizowanego lub trimerizowanego kwasu linolowego lub linolenowego i poliaminy o wyżej podanym wzorze $NH_2-CH_2-CH_2-NH_2$.

Jako rozpuszczalniki organiczne, w których podawane są reakcje poszczególne składniki wymienia się zwłaszcza rozpuszczalne w wodzie organiczne rozpuszczalniki, a mianowicie takie, które mieszają się z wodą w dowolnych ilościach. Jako rozpuszczalniki tego typu wymienia się np. dioksan, izopropanol, etanol i metanol, eter n-butyłowy glikolu etylenowego i eter monobutyłowy glikolu dwuetylenowego.

Reakcje te można również prowadzić w obecności nierozpuszczalnych w wodzie rozpuszczalników organicznych, np. węglowodorach benzynowych, jak benzyna lub eter naftowy, w benzenie, w chlorowcowanych lub podstawionych niskimi rodnikami alkilowymi benzenie, jak toluen, ksylen, chlorobenzen, w alicyklicznych związkach, jak tetralina, lub cykloheksen, w chlorowanych węglowodorach jak chlorek metylenu, bromek metylenu, chloroform, czterochlorek węgla, chlorek etylenu, bromek etylenu, s-czterochloroetan, a zwłaszcza trójkloroetylen lub perchloroetylen.

Produkty reakcji epoksydów z aminami alifatycznymi i poliamidami, mogą być również wytwarzane ewentualnie przy użyciu trzeciego składnika, oznaczonego symbolem w), stanowiącego inny mono- lub dwufunkcyjny związek, zawierający jakie funkcyjne grupy lub atomy, labilne atomy chlorowców, grupy winylowe, kwasowe, estrowe, grupy bezwodników kwasowych, grupy izocyjanianowe lub epoksydowe.

Oznaczony wyżej symbolem w) jednofunkcyjny związek stosuje się celowo w proporcji 0,25 M na 1 równoważnik grup aminowych poliamidu, ale ilość ta może być podwyższona do np. 0,5 M na 1 równoważnik grup aminowych. Jeśli związek oznaczony symbolem w) stosuje się w postaci związku dwufunkcyjnego, wówczas wprowadza się go w ilości 0,05—0,5 na 1 równoważnik aminowy poliamidu. Jako składnik oznaczony wyżej symbolem w) stosuje się zwłaszcza aryloalkilo- lub alkilohalogenek, nityl, amid lub metyloamid kwasu szereg akrylowego, alifatyczne lub aromatyczne kwasy karboksylowe lub ich estry albo bezwodniki, jak alifatyczne lub aromatyczne izocyjaniany, epoksydy lub epihalogenohydryny.

Jako jednofunkcyjny składnik oznaczony wyżej symbolem w) stosuje się halogenki alkili, jak bromek etylu lub chlorek butylu, aryloalkilohalogen-

ki, jak chlorek benzylu; nityle, amidy lub metyloamidy kwasu akrylowego lub metakrylowego, jak akrylonityl, amid kwasu akrylowego lub N-metyloakryloamid. Zamiast metyloakryloamidu można również stosować mieszaninę zdolną do wytwarzania metyloakryloamidu in situ, tj. mieszaninę złożoną z akryloamidu i formaldehydu lub związku zdolnego do odszczepiania formaldehydu. Można również stosować kwasy alkanokarboksylowe o nie więcej jak 18 atomach węgla, takie jak kwasy tłuszczowe, np. kwasy kokosowe lub stearynowe, albo ich estry z alkanolami o nie więcej jak 5 atomach węgla, np. z metanolem, etanolem lub n-butanolem, względnie ich bezwodniki, jak bezwodnik kwasu octowego; aromatyczne izocyjaniany, jak fenyloizocyjanina, albo alifatyczne lub aromatyczne związki epoksydowe, jak propylenoksyd, butylenoksyd, dodecenoksyd albo styroloksyd. Szczególnie odpowiednim dwufunkcyjnym związkiem oznaczonym symbolem w) jest epichlorohydryna.

Również specjalnie dogodnymi związkami oznaczonymi wyżej symbolem w) są alkilenoksydy o nie więcej jak 12 atomach węgla, kwasy alkanowe o nie więcej jak 16 atomach węgla, monocykliczne aryloalkilohalogenki lub akrylonityl.

Kolejność w jakiej poliamid poddaje się reakcji ze związkami jednofunkcyjnymi i produktami reakcji epoksydu z aminami alifatycznymi nie odgrywa żadnej roli i tak poliamid może być poddawany reakcji najpierw z jednym ze związków jednofunkcyjnych, a następnie z produktem reakcji epoksydu z aminą, albo reakcje te można prowadzić w kolejności odwrotnej.

W niektórych przypadkach, jeśli reaktywność poszczególnych reagentów jest tego samego rzędu, wówczas można poddać reakcji równocześnie wszystkie składniki.

Reakcje prowadzące do wytworzenia produktów ze składników oznaczonych wyżej symbolem a) 1 b), ze składnikami oznaczonymi symbolami c) i c'), prowadzi się w ten sposób, że otrzymuje się związki poliaddycyjne rozpuszczalne w wodzie lub w postaci zawiesin, przy czym środowisko reakcji najpóźniej po zakończeniu reakcji doprowadza się do odczynu o wartości pH 2—8, korzystnie 2—7, a zwłaszcza 5—6, za pomocą np. kwasów nieorganicznych lub organicznych, korzystnie za pomocą kwasów organicznych o dużej lotności, jak kwas mrówkowy lub octowy. Korzystnie postępuje się w ten sposób, że bezpośrednio przed rozpoczęciem reakcji zasadowego poliamidu, z epoksydem dodaje się pewną ilość kwasu, a następnie w czasie trwania tej reakcji stale lub porcjami wprowadza się do środowiska reakcji dalsze ilości kwasu. Reakcję tę prowadzi się korzystnie w temperaturze do 80°C, np. 25—60°C, a zwłaszcza 45—70°C. Otrzymane w ten sposób roztwory lub zawiesiny produktu reakcji, otrzymane w wyżej podanych warunkach pH i celowo rozcieńczone organicznym rozpuszczalnikiem, a zwłaszcza wodą do stężenia 10—40%. Korzystnie 10—30%, charakteryzują się dużą stabilnością i mają różny wygląd od mętnego roztworu do roztworu o stałej opalescencji.

Produkty o równie korzystnych właściwościach

można otrzymać również w ten sposób, że po dodaniu kwasu i wody, otrzymaną zaprawę kondycjonuje się w temperaturze otoczenia lub w temperaturze podwyższonej, np. w ciągu 4 godzin w temperaturze 70°C lub w ciągu dłuższego okresu czasu w temperaturze odpowiednio niższej.

Jako składnik oznaczony wyżej symbolem c₁) korzystne są zwłaszcza kwasy alkilenodwukarboksylowe o 7—14 atomach węgla, z reguły takie, jak kwasy dwukarboksylowe o wzorze $\text{HOOC}/\text{CH}_2/\text{y}/\text{COOH}$, w którym y oznacza wartość liczbową całkowitą 5—12, korzystnie 6—10.

Jako tego typu składniki stosuje się np. kwasy dwukarboksylowe, jak pimelinowy, korkowy, azelainowy lub sebacynowy i kwasy nona-, dekan-, undekano- lub dodekano-dwukarboksylowe. Składnik określony wyżej symbolem c₁) może być stosowany sam jako taki, albo ewentualnie razem ze składnikiem określonym wyżej symbolem c₂) stanowiącym korzystnie bezwodnik aromatycznego mono- lub dwucyklicznego kwasu dwukarboksylowego o 8—12 atomach węgla lub alifatycznego kwasu dwukarboksylowego o 4—10 atomach węgla. Jako szczególnie odpowiednie bezwodniki wymienia się bezwodniki monocyklicznego aromatycznego kwasu dwukarboksylowego o 8—10 atomach węgla. Szczególnie korzystny jest ewentualnie podstawiony grupa metylową bezwodnik kwasu ftalowego.

Jako składniki oznaczone wyżej symbolem c₂) mogą być stosowane bezwodniki takie, jak np. bezwodnik kwasu maleinowego lub ftalowego. Jeśli do wytwarzania produktu końcowego stosuje się również składnik oznaczony wyżej symbolem d), wówczas składnik ten, w przeliczeniu na ogólną ilość składników oznaczonych symbolami a), b), c₁) i d) stosuje się w ilości 10—90, a zwłaszcza 40—70% wagowych.

Jako składnik oznaczony wyżej symbolem d) stosuje się kondensat wstępny aminoplastu o całkowicie lub zwłaszcza częściowo zeteryfikowanych grupach metylołowych, wywodzący się ze związków azotowych zdolnych do tworzenia takich kondensatów, np. mocznik i pochodne mocznika, jak etylenomocznik, propylenomocznik lub monomocznik glioksalu.

Korzystne są jednak zwłaszcza zeteryfikowane metylołoaaminotriazyny, jak np. alkioloetery melaminy o wysokim stopniu zmetylołowania, zawierające w reszcie alkiłowej 1—4 atomy węgla. Jako reszty alkiłowe odpowiednie są zwłaszcza reszty, jak metylowa, etylowa, n-propylowa, izopropylowa, n-butyłowa, jak i n-heksylowa.

Obok wymienionych reszt alkiłowych w cząsteczce tego związku mogą występować inne reszty, jak np. poliglikolowa. Szczególnie odpowiednie są w ogólności n-butyloetery melamin o wysokim stopniu zmetylołowania. Jako melaminy o wysokim stopniu zmetylołowania określa się melaminy zawierające 5, korzystnie 5,5 grup metylołowych.

W przypadku stosowania również i składnika oznaczonego wyżej symbolem e), jako odpowiedni składnik tego rodzaju stosuje się diol, a zwłaszcza alifatyczny diol o 2—6 atomach węgla, w którym atomy węgla w łańcuchu są ewentualnie po-

rozdzielane atomami tlenu. Jako szczególnie odpowiednie wymienia się alkilenodiole o 2—6 atomach węgla, albo glikol dwu- lub trójetylenowy. Spośród szczególnie zalecanych alkilenodiolu o 2—6 atomach węgla wymienia się np. glikol etylenowy, butandiol-1,4, a zwłaszcza heksandiol-1,6.

Jako ewentualnie stosowane polifunkcyjne, a zwłaszcza dwufunkcyjne składniki oznaczone wyżej symbolem f), wymienia się związki, które jako funkcyjne grupy lub atomy zawierają korzystnie atomy chlorowca związane z resztą alkiłową, reszty winylowe lub zestryfikowane grupy karboksylowe albo najwyższą jedną grupę epoksydową, karboksylową lub hydroksylową razem z inną grupą funkcyjną lub innym labilnym atomem. Jako związki tego typu szczególnie odpowiednie są dwufunkcyjne związki organiczne, które jako funkcyjne grupy lub atomy zawierają związane z resztą alkiłową atomy chloru lub bromu, grupy winylowe lub zestryfikowane alkiłami grupy karboksylowe, albo najwyższą jedną grupę epoksydową lub karboksylową razem z inną grupą funkcyjną lub innym labilnym atomem.

Szczególnie odpowiednie są dwufunkcyjne organiczne związki alifatyczne, jak np. epihalogenohydryna, taka jak epibromohydryna, albo zwłaszcza epichlorohydryna.

Innymi odpowiednimi związkami dwufunkcyjnymi są np. glicerynodwuchlorohydryna, kwas akrylowy, amid metyloakrylu i akrylonitryl.

Jako składniki oznaczone wyżej symbolem g), odpowiednie są zwłaszcza alifatyczne trzeciorzędowe monoaminy, amoniak albo amina zawierająca co najmniej dwie grupy aminowe i wyłącznie zasadowy atom azotu, w której grupy aminowe zawierają co najmniej jeden atom wodoru związany z atomem azotu.

Jako szczególnie odpowiednie III-rzęd.-aminy wymienia się trójalkiloaminy o 3—12 atomach węgla, np. trójetyloaminę, trój-n-propylaminę lub trój-n-butyloaminę.

Składnik oznaczony wyżej symbolem g) mogą stanowić dwuaminy o charakterze alifatycznym lub cykloalifatycznym zawierające zwłaszcza co najmniej jedną pierwszorzędową grupę aminową i drugą grupę aminową, w której co najmniej jeden atom wodoru związany jest z atomem azotu. Jako składnik tego typu może być również stosowany amoniak, jednak szczególnie odpowiednie są pierwszorzędowe dwuaminy alifatyczne lub cykloalifatyczne.

Jako aminy alifatyczne szczególnie odpowiednie są poliaminy, takie dwuetylenotrójamina, trójetylenotrójamina lub czteroetylenopentamina, jak i aminy o wzorze $\text{NH}_2/\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}/\text{n}/\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, w którym n oznacza wartość liczbową 1, 2 lub 3, a w przypadku użycia mieszaniny amin może oznaczać średnią wartość, np. między 1 i 2.

Jako aminy cykloalifatyczne odpowiednie są zwłaszcza dwuaminy o dwóch grupach I-rzędowych, które oprócz dwóch atomów azotu, grup aminowych zawierają tylko atomy węgla i wodoru, a w których występuje 5—6 członowych pierścieni karbocyklicznych, przy czym jedna z grup aminowych związana jest z atomem węgla jednego ukła-

du pierścieniowego, a druga grupa aminowa związana jest z atomem węgla drugiego układu pierścieniowego poprzez grupę $-\text{CH}_2-$.

Jako tego typu aminy wymienia się przykładowo 3,5,5-trójmetylo-1-amino-3-aminometylocykloheksan lub 1-amino-2-aminometylocyklopenten.

Produkty wytwarza się znanymi sposobami, przez poddawanie reakcji poszczególnych składników w dowolnej kolejności.

Celowo postępuje się w ten sposób, że reakcji poddaje się ze sobą kolejno składniki oznaczone symbolami a) i b), albo a) razem z b) i c₁). Reakcję między składnikiem c₁) i gotowym produktem, uzyskanym ze składników a) i b), można prowadzić również i w obecności składnika c). Reakcje ze składnikami d) względnie b) prowadzi się z reguły dopiero na samym końcu, to jest przed podaniem wytworzonego produktu reakcji ze składnikiem g). Niejednokrotnie jest możliwe równoczesne przeprowadzenie reakcji między składnikami a), b) i c) i ewentualnie c₂), po czym otrzymany produkt poddaje się ewentualnie reakcji ze składnikami d), e), i f). Według tego wariantu reakcje prowadzi się korzystnie w ten sposób, że składniki a), b) i c₁) poddaje się reakcji w temperaturze 80—120°C korzystnie w 100°C, przy czym ilości poszczególnych składników dobiera się w takich proporcjach, aby przy 1 równoważniku grup epoksydowych, proporcja równoważnika grup aminowych do grup karboksylowych wynosiła 0,1—0,5:1—0,55.

Można również najpierw poddać reakcji składniki a) i b), po czym otrzymany produkt poddać reakcji ze składnikiem c₁ i ewentualnie w trzeciej fazie skondensować otrzymany produkt ze składnikami d), e) lub f). Według tego sposobu wytwarza się produkt ze składników a) i b), korzystnie w temperaturze 80—120°C, a zwłaszcza 100°C. Drugą fazą reakcji tj. kondensację ze składnikiem c₁) prowadzi się korzystnie w temperaturze 80—110°C, a zwłaszcza w temperaturze około 100°C, przy czym dobiera się takie ilości składników, aby przy 1 równoważniku grup epoksydowych proporcja równoważników grup aminowych do grup karboksylowych, wynosiła 0,1—0,5:1—0,55, w przeliczeniu na aminę alifatyczną oznaczoną wyżej symbolem b), oraz kwas, oznaczony symbolem c₂). Dla uzyskania produktu odpowiedniego do stosowania w sposobie według wynalazku stosuje się taką ilość związku epoksydowego a), aby na sumę równoważników grup aminowych i grup kwasowych wypadało mniej niż 1 równoważnik grup epoksydowych.

Otrzymany w tych warunkach produkt zawiera więc końcowe grupy karboksylowe. Produkt końcowy charakteryzuje się z zasady liczbą kwasową 5—80, a korzystnie 35—60.

Reakcję ze składnikiem oznaczonym symbolem d) prowadzi się z reguły w temperaturze 60—105°C, a korzystnie około 100°C. Zazwyczaj reakcję tę prowadzi się w obecności niewielkiej ilości organicznego rozpuszczalnika, takiego jak np. n-butanol.

Reakcję ze składnikiem e) prowadzi się jak wyżej wspomniano, równocześnie przy stosowaniu

składnika c₁). Natomiast reakcję ze składnikiem f) prowadzi się przed reakcją ze składnikiem g), w temperaturze około 60—120°C.

Reakcję ze składnikiem g) prowadzi się w temperaturze otoczenia lub w temperaturze podwyższonej w takich warunkach, że mieszanina reakcyjna albo ulega tylko neutralizacji przy wytworzeniu soli, jeśli nie stosuje się aminy trzeciorzędowej albo reakcja przebiega całkowicie do końca. Jednak w obu przypadkach otrzymuje się produkt poliaddycji rozpuszczony lub zdyspergowany w wodzie, jeśli najpóźniej natychmiast po zakończeniu reakcji mieszaninę ewentualnie zalkalizuje się, w takim stopniu, aby próbka mieszaniny poreakcyjnej po rozcieńczeniu wodą wykazywała wartość pH 7,5—12,0, a zwłaszcza 8—10. Mieszaninę alkaliżuje się za pomocą zasad nieorganicznych lub organicznych, zwłaszcza zasad łatwo lotnych, jak amoniak. Reakcję ze składnikiem g) prowadzi się korzystnie w temperaturze nie wyższej od 80°C, np. 60—70°C. Jeśli jako składnik g) stosuje się amoniak lub III-rzęd.-zasadę, wówczas reakcję prowadzi się celowo w temperaturze otoczenia. Otrzymane w ten sposób produkty reakcji ewentualnie po zadaniu zasadą i korzystnie rozcieńczone rozpuszczalnikiem organicznym lub wodą do stężenia 10—40% przedstawiają roztwory lub zawiesiny charakteryzujące się wysoką stabilnością.

Jako rozpuszczalniki organiczne w obecności których wytwarza się produkty końcowe stosuje się przede wszystkim rozpuszczalne w wodzie rozpuszczalniki organiczne, tj. takie, które mieszają się z wodą w dowolnych proporcjach. Jako rozpuszczalniki tego rodzaju, wymienia się np. diakson, izopropanol, etanol i metanol, eter n-butylowy-glikolu etylenowego i eter monobutylowy glikolu dwuetylenowego.

Reakcję można również prowadzić w obecności nierozpuszczalnych w wodzie rozpuszczalników organicznych, np. w węglowodorach, jak benzyna, toluen, ksylen, w chlorowcowanych węglowodorach, jak chlorek metylenu, bromek metylenu, chloroform, czterochlorek węgla, chlorek etylenu, bromek etylenu, S-czterochloroetan, a zwłaszcza tróchloroetylen.

Przy doprowadzeniu próbki mieszaniny poreakcyjnej do wartości pH 2—8 lub 7,5—12, próbkę rozcieńcza się wodą do stężenia odpowiadającego 10—40% zawartości produktu reakcji.

Jako środki wiążące odpowiednie są również tak zwane żywice akrylowe, jak np. kopolimery estru izobutyloвого kwasu akrylowego, akrylonitrylu i kwasu akrylowego.

Środki wiążące stosuje się celowo w postaci wodnych roztworów lub zawiesin, zawierających obok reaktywnego tensydu i inne substancje dodatkowe, jak emulgator lub organiczny rozpuszczalnik.

Po potraktowaniu runa zaprawą środka wiążącego z mieszaniną spieniającą się, materiał poddaje się obróbce cieplnej, zwłaszcza polegającej na suszeniu, a następnie ogrzewaniu w temperaturze 60—120°C, korzystnie 100—150°C. Suszenie prowadzi się korzystnie w temperaturze otoczenia.

Ponieważ szereg środków wiążących charakteryzuje się stosunkowo niską lepkością, więc wytwo-

rzona piana bardzo szybko opada i dlatego też konieczne jest zwiększenie lepkości roztworu korzystnie za pomocą środków zagęszczających. Wprowadzane środki zagęszczające powinny charakteryzować się odpornością na działanie kwasów jak i powinny powodować znaczne zwiększenie lepkości przy dodaniu ich w niewielkiej ilości. Jako odpowiednie związki tego typu wymienia się estry celulozy, pochodne kwasu karubinowego, estry kwasu poliakrylowego, a zwłaszcza etylcelulozy.

Środki te dodaje się do roztworu uwzględniając zarówno żadaną lepkość emulsji wiążącej jak i działanie zagęszczające produktu, przy czym z reguły wystarcza zastosowanie środka zagęszczającego w ilości 2–30 g, a zwłaszcza 3–20 g na 1 litr roztworu.

Reaktywne tensydy stosuje się celowo w stężeniu 2–100 g/litr, a korzystnie 5–50 g/litr kąpieli, podczas gdy środki wiążące wymagają stosowania ich w ilości 100–700 g, korzystnie 170–330 g, a zwłaszcza 250 g na 1 litr kąpieli.

Zaprawy stosowane w sposobie według wynalazku do utrwalania materiałów runowych mogą również zawierać jeszcze inne dodatki odpowiednie do równoczesnego uzyskania efektów wykańczających, jak np. uzyskania odporności materiału na działanie drobnoustrojów. Odpowiednimi produktami są również kondensaty wstępne aminoplastów, za pomocą których można uzyskać szczególnie korzystne efekty zwłaszcza jeśli kondensaty te stosuje się razem ze środkiem wiążącym wytworzonym ze składników a), b), c) i c), a zwłaszcza ze składników a), b), c) i ewentualnie c), z tym, że ewentualnie stosuje się kondensat wstępny aminoplastu zawierający grupy alkiloeterowe. Kondensat wstępny stosuje się w wyżej podanym przypadku w ilości powyżej 40% wagowych, w przeliczeniu na całkowitą ilość mieszaniny. Otrzymaną mieszaninę stosuje się razem z reaktywnym tensydem.

Zaprawą reaktywnego tensydu ze środkiem wiążącym traktuje się materiały runowe w znany sposób przez napawanie. Korzystnie naprawa się na fulardzie w temperaturze otoczenia aż do uzyskania przyrostu wagi włókien o 30–80%, a korzystnie 40–70%.

Można stosować materiały runowe najrozmaitszego rodzaju, a także i włókno szklane, ale szczególnie korzystnie stosuje się materiały z włókien poliamidowych, cięte włókno wiskozowe, włókno poliestrowe, poliakrylonitrylowe lub polipropylenowe, jak i dowolne mieszaniny tych włókien.

Sposób według wynalazku wyjaśniają niżej podane przykłady, w których podano metody wytwarzania reaktywnych tensydów — przykłady I–X, oraz środka wiążącego w przykładach XI–XVIII, jak i zapraw i utrwalania materiałów runowych — przykłady XIX–XXVIII.

W przykładach tych części o ile nie zaznaczono inaczej, oznaczają części wagowe.

Przykład I. Sposób wytwarzania reaktywnych tensydów, 126 części melaminy rozpuszcza się przy dodaniu 10 części 25% wody amoniakalnej, w 590 częściach 36,5% metanolowego, wodnego roztworu formaldehydu, w temperaturze 60°C.

Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do temperatury 80°C i w ciągu 20 minut oddestylowuje się pod obniżonym ciśnieniem 182 części mieszaniny metanolu z wodą, po czym pozostałość zadaje 400 częściami n-butanolu i poddaje dalszej destylacji, pod obniżonym ciśnieniem oddzielając mieszaninę wody z n-butanolem, n-butanol zawraca się do naczynia reakcyjnego po oddzieleniu 118 części wody. Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodaje się 3 części 85% kwasu mrówkowego rozpuszczonego w 5 częściach n-butanolu, po czym ponownie poddaje destylacji aż do usunięcia 452 części n-butanolu, który oddestylowuje razem z resztą wody. Otrzymuje się 532 części lepkiej, bezbarwnej żywicy, mieszającej się z benzenem w dowolnych proporcjach. Otrzymany produkt oznaczono nazwą żywicy lakowej A.

445 części otrzymanej żywicy lakowej A zadaje się 50 częściami glikolu polietylenowego o średnim ciężarze cząsteczkowym 4000, po czym ogrzewa do temperatury 95–100°C i dodaje 3 części lodowatego kwasu octowego. Następnie mieszaninę ogrzewa się ponownie do temperatury 95–100°C i utrzymuje w tej temperaturze tak długo, aż próbka mieszaniny rozpuści się klarownie w wodzie, po czym do mieszaniny reakcyjnej dodaje się 70 części trójetanolaminy, miesza i ogrzewa w ciągu 2 godzin w temperaturze 120°C. Po oziębieniu otrzymuje się woskową substancję mieszającą się łatwo z wodą w temperaturze 60°C. Po rozcieńczeniu mieszaniny poreakcyjnej wodą, zakwasza się ją z niewielką ilością kwasu octowego, w proporcji 1:1 i otrzymuje się 50% mętny roztwór tensydu o wartości pH 0,1–0,2.

Roztwór ten po rozcieńczeniu wodą, wykazuje w stężeniu 5% zdolność obniżenia napięcia powierzchniowego wody, z 72,75 dyn/cm do 41,0 dyn/cm. Otrzymany produkt oznaczono jako reaktywny tensyd I.

Przykład II. 126 części melaminy i 600 części 30% formaldehydu po doprowadzeniu do wartości pH 3,2 ogrzewa się w ciągu około 8,5 godzin w temperaturze 90°C, aż do wystąpienia zmętnienia, po czym dodaje się 1000 części n-butanolu i 8 części lodowatego kwasu octowego i ogrzewa tak długo pod chłodnicą zwrotną, aż roztwór żywicy stanie się klarowny. Następnie oddestylowuje się pod obniżonym ciśnieniem butanol i wodę aż do całkowitego usunięcia wody i uzyskania destylatu całkowicie klarownego po oziębieniu. Do pozostałości dodaje się 800 części glikolu polietylenowego o ciężarze cząsteczkowym 4000 i ogrzewa dalej pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 90°C przy oddestylowaniu dalszej ilości butanolu i wody. Ogrzewanie prowadzi się tak długo aż pobrana próbka mieszaniny reakcyjnej będzie rozpuszczać się klarownie w wodzie, po czym do mieszaniny poreakcyjnej dodaje się 18 części trójetanolaminy, miesza i chłodzi. Otrzymuje się bezbarwną, woskową substancję łatwo rozpuszczalną w wodzie. Otrzymany produkt oznaczono jako reaktywny tensyd II.

Przykład III. 206 części 36,5% roztworu wodnego formaldehydu, 170 części n-butanolu i 80 części mocznika zadaje się 8 częściami 25% wody

amoniakalnej i ogrzewa w temperaturze 96°C w ciągu 2 godzin w wyparce rotacyjnej zaopatrzonej w chłodnicę oddestylowując 32 części mieszaniny n-butanolu z wodą. Następnie mieszaninę, ochładza się do temperatury 50°C i zadaje 1 częścią 85% kwasu fosforowego rozpuszczonego w 20 częściach n-butanolu, po czym ogrzewa pod obniżonym ciśnieniem do temperatury 80°C i oddestylowuje mieszaninę wody z n-butanolem, oddziela wodę a n-butanol ponownie zawraca do mieszaniny reakcyjnej. Po 4 godzinnej destylacji otrzymuje się produkt praktycznie bezwodny, mieszający się z benzenem w dowolnych proporcjach. Otrzymany produkt neutralizuje się 5 częściami trójetanolaminy i odparowuje pod obniżonym ciśnieniem do uzyskania objętości odpowiadającej 212 częściom wagowym. Produkt ten określono jako żywicę lakową B.

150 części żywicy lakowej B umieszczono w wyparce obrotowej zaopatrzonej w chłodnicę, po czym zadano 100 częściami estru butylowego kwasu glikolowego oraz 3 częściami lodowatego kwasu octowego i ogrzewano pod obniżonym ciśnieniem, w temperaturze 80–90°C przy oddestylowywaniu n-butanolu.

W ciągu 1,5 godziny oddestylowano 63 części n-butanolu, po czym do mieszaniny reakcyjnej dodano roztwór 40 części stałego wodorotlenku potasu w 200 częściach etanolu i całość utrzymano w stanie wrzenia w ciągu 30 minut, co spowodowało zmętnienie początkowo klarownego roztworu. Następnie mieszaninę reakcyjną odparowano do suchości pod obniżonym ciśnieniem otrzymując 185 części bezbarwnej, stałej substancji rozpuszczającej się klarownie w wodzie przy silnym spienianiu się. Wodny roztwór o wartości pH 8,0 wykazuje dużą zdolność emulgowania. Jeśli roztwór ten zakwasi się kwasem octowym, wówczas z roztworu wytrąca się biały żywcowaty osad, nierozpuszczalny w nadmiarze ługu. Podobny produkt można również otrzymać jeśli zamiast estru butylowego kwasu glikolowego zastosuje się równoważnikowo odpowiednią ilość estru etylowego kwasu mlekowego. Otrzymany tensyd określono jako reaktywny tensyd III.

Przykład IV. Do 266 części 36,5% roztworu wodnego formaldehydu dodaje się 230 części 25% wody amoniakalnej, po czym mieszaninę ogrzewa się do temperatury 60°C, dodaje 60 części mocznika, ogrzewa do wrzenia i oddestylowuje 37 części mieszaniny metanolu z wodą. Następnie dodaje się mieszaninę 1 części 25% kwasu fosforowego w 20 częściach n-butanolu, miesza 15 minut i oddestylowuje pod obniżonym ciśnieniem mieszaninę wody z n-butanolem, przy czym oddzielony butanol zawraca się do naczynia reakcyjnego. Po oddestylowaniu 134 części zawierającego wodę butanolu, dodaje się 27 części glikolu etylenowego i 30 części alkoholu laurynowego i pod obniżonym ciśnieniem oddestylowuje się 218 części n-butanolu, usuwając w ten sposób ostatnie resztki wody. Następnie prowadzi się kondensację w ciągu 1 godziny w temperaturze 95–100°C, po czym dodaje się 15 części suchego kwaśnego siarczanu sodu i po ogrzewaniu mieszaniny reakcyjnej w ciągu 30 minut w

temperaturze 100°C otrzymuje się produkt łatwo rozpuszczalny w wodzie. Otrzymany produkt miesza się z 8 częściami trójetanolaminy i oziębia. Otrzymuje się 270 części żywcowatego przezroczystego produktu o dużej lepkości, który rozpuszcza się łatwo w wodzie przy silnym spienieniu się. Produkt ten określono jako reaktywny tensyd IV.

Przykład V. 126 części melaminy, przy dodaniu 18 części wody amoniakalnej, rozpuszcza się w 500 częściach 36,5% roztworu metanolowo-wodnego formaldehydu, w temperaturze 80°C, po czym mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do temperatury 80°C i pod obniżonym ciśnieniem w ciągu 20 minut, oddestylowuje się 132 części mieszaniny metanolu z wodą.

Następnie dodaje się 490 części n-butanolu i ponownie oddestylowuje pod obniżonym ciśnieniem 118 części mieszaniny n-butanolu z wodą, oddziela wodę, a butanol zawraca do naczynia reakcyjnego, po czym dodaje się 3 części 85% kwasu mrówkowego rozpuszczonego w 5 częściach n-butanolu i ponownie oddestylowuje 452 części n-butanolu z resztką wody.

Otrzymuje się 532 części bezbarwnej żywicy o dużej lepkości, mieszającej się z benzenem w dowolnych proporcjach. Produkt ten określono jako żywicę lakową C.

532 części melaminowo-n-butanolowej żywicy lakowej C (zawierającej 1% melaminy) i 104 części trójetanolaminy, mieszając, utrzymuje się w temperaturze 120°C w ciągu 1,5 godziny, a następnie w ciągu dalszych 90 minut w temperaturze 135–140°C, przy czym oddestylowuje się 75 części n-butanolu. Po oziębieniu otrzymuje się 560 części klarownego produktu o dużej lepkości, który rozpuszcza się bardzo łatwo w 10% roztworze kwasu octowego. Ten kwaśny roztwór charakteryzuje się wybitną zdolnością emulgowania.

Z roztworu tego przy wartości pH 4,0 w nieco podwyższonej temperaturze wydziela się nierozpuszczalna żywica. Ta zdolność przechodzenia produktu w nierozpuszczalną żywicę charakteryzuje otrzymany produkt jako reaktywny tensyd. Produkt ten zawiera 80–85% substancji stałej.

Otrzymany reaktywny tensyd, w postaci 5% roztworu powoduje zmniejszenie napięcia powierzchniowego wody z 72,75 dyn/cm do wartości 37,6 dyn/cm. Produkt ten określono jako reaktywny tensyd V.

Przykład VI. 187 g/2M monometyloolowocznika zawierające 7 g wody, [otrzymanego według Houben-Weyl'a „Metody chemii organicznej” tom 14 część 2, str. 348, wyd. 4], zadaje się 500 g n-butanolu i 4 g lodowatego kwasu octowego i ogrzewa w temperaturze 100°C aż do momentu kiedy próbka pobranej mieszaniny reakcyjnej będzie przezroczysta po oziębieniu, co zazwyczaj wymaga kilkuminutowego ogrzewania. Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodaje się 334 g dodekanolu tj. 2 mole 90% produktu i w temperaturze 55–80°C, pod obniżonym ciśnieniem, w ciągu 2 godzin oddestylowuje 380–390 g n-butanolu. Otrzymany eter dodecyłowy neutralizuje się 10 g trójetanolaminy i zadaje 260 g etanolu oraz 200 g (2,4M) 36,5% roztworu formaldehydu i mieszając utrzy-

muje w temperaturze 85°C w ciągu 2 godzin, po czym na gorąco odsącza od wytworzonej nierozpuszczalnej żywicy. Otrzymany eter monododecylowy dwumetylolomocznika rozpuszcza się łatwo w gorącym etanolu, z którego częściowo wykryszta-
 5 zowuje po oziębieniu. Resztę produktu uzyskuje się z ługów macierzystych przez ich zagęszczenie.

2,8 g monododecylowego eteru dwumetylolomocznika poddaje się kondensacji pod obniżonym ciśnieniem z 60 g glikolu polietylenowego o średnim ciężarze cząsteczkowym 600, w obecności 1,0 g lodowatego kwasu octowego, pod obniżonym ciśnieniem do 20 mmHg, w temperaturze 90–100°C. W czasie kondensacji wydziela się 2,5 g mieszaniny wody z kwasem octowym. Po upływie 75 minut do mieszaniny reakcyjnej dodaje się 2,1 g trójetanoloaminy i całość chłodzi. Otrzymuje się ciekły tensyd łatwo rozpuszczający się przy spienieniu się w wodzie. Roztwór wodny wykazuje wartość pH 7,9. Otrzymany produkt określono jako reaktywny tensyd VI.

Przykład VII. Według sposobu opisanego w przykładzie VI wytwarza się eter monometylolomocznika, prowadząc eteryfikację za pomocą mieszaniny alkanoli o 12–15 atomach węgla, o średnim ciężarze cząsteczkowym 207.

Otrzymany eter poddaje się reakcji z formaldehydem i uzyskuje pochodną dwumetylolomocznika. 31 g (około 0,1 M) monoalkanolowego eteru dwumetylolomocznika poddaje się kondensacji pod obniżonym ciśnieniem, w temperaturze 90–130°C, w obecności 1 g lodowatego kwasu octowego, z 40 g glikolu polietylenowego o średnim ciężarze cząsteczkowym 400.

Z mieszaniny reakcyjnej oddestylowuje się 1,6 g wody z kwasem octowym, po czym mieszaninę neutralizuje się za pomocą 2,6 g trójetanoloaminy. Po oziębieniu otrzymuje się produkt w postaci cieczy o znacznej lepkości.

Produkt ten rozpuszcza się łatwo w wodzie przy silnym spienianiu się, tworząc mętny roztwór. Otrzymany produkt określono jako reaktywny tensyd VIIa.

Produkt o podobnych właściwościach można wytworzyć przez skondensowanie monoalkanolowego eteru dwumetylolomocznika, z 30 g glikolu polietylenowego o średnim ciężarze cząsteczkowym 300. Ten produkt określono jako reaktywny tensyd VIIb.

Przykład VIII. 342 g (1%) stearylowego eteru monometylolomocznika wytworzonego z n-butylueteru przez reakcję przestryfikowania z alkoholem stearynowym, poddaje się kondensacji z 1% formaldehydu w słabo alkalicznym roztworze alkoholowym i po odsączeniu wytworzonej nierozpuszczalnej żywicy otrzymuje się 340 g monostearylowy eter dwumetylolomocznika (M-372). 37,2 g (0,1 M) otrzymanego produktu kondensuje się następnie z 154 g eteru glikolu polietylenowego o średnim ciężarze cząsteczkowym 1540, w obecności 1 g lodowatego kwasu octowego, pod obniżonym ciśnieniem, w temperaturze 90–100°C, w ciągu 90 minut. Następnie dodaje się 2 g trójetanoloaminy i po wymieszaniu mieszaninę chłodzi się. Otrzymuje się woskowaty produkt łatwo rozpusz-

czalny w wodzie przy tworzeniu mętnego roztworu. Łatwo spieniający się roztwór wodny tego produktu wykazuje korzystne właściwości piorące i powierzchniowo czynne. Otrzymany produkt charakteryzuje się typową własnością reaktywnych tensydów, tj. po zakwaszeniu ulega bardzo szybko całkowitemu zniszczeniu przy ogrzewaniu, a po wolnym zniszczeniu w temperaturze otoczenia, przy czym z roztworu wydziela się nierozpuszczalna żywica, a roztwór ztraca zdolność spieniania się. Produkt otrzymany w powyższy sposób określono jako reaktywny tensyd VIII.

Przykład IX. Postępuje się według sposobu opisanego w przykładzie VII, ale z tą różnicą, że zamiast eteru stearylowego stosuje się eter oleilowy mono-metylolomocznika, a otrzymaną dwumetylolopochodną mocznika kondensuje się z eterem glikolu polietylenowego o średnim ciężarze cząsteczkowym 1000, w proporcji molowej 1:1, w obecności lodowatego kwasu octowego lub kwasu mrówkowego. Mieszaninę poreakcyjną neutralizuje się morfoliną lub trójetanoloaminą i otrzymuje miękką, woskowatą, łatwo rozpuszczalną w wodzie produkt, określony jako reaktywny tensyd VIII, wykazujący zdolność ulegania utwardzaniu jak kondensaty wstępne.

Przykład X. 90 g (0,25 M) Wodorabietylowego eteru monometylolomocznika (wytworzonego z eteru butylowego monometylolomocznika za pomocą reakcji przeeterowania z alkoholem wodorabietylowym), rozpuszcza się w 500 g etanolu, po czym dodaje 30 g 36,5% roztworu formaldehydu i taką ilość trójetanoloaminy aby roztwór wykazywał wyraźny odczyn alkaliczny i miesza w temperaturze 70°C, w ciągu 2 godzin.

Następnie mieszaninę poreakcyjną odparowuje się do suchości i otrzymuje 98 g (0,25 M) eteru monowodorabietylowego dwumetylolomocznika.

Otrzymany produkt poddaje się kondensacji ze 150 g eteru glikolu polietylenowego o średnim ciężarze cząsteczkowym 600, w obecności 4 g lodowatego kwasu octowego, prowadzonej w ciągu 90 minut, pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 90–95°C. W czasie kondensacji w odbieralniku zbiera się 6 g wody i kwasu octowego. Otrzymany ciekły, lepki produkt doprowadza się do słabo alkalicznego odczynu za pomocą trójetanoloaminy.

Produkt rozpuszcza się łatwo w wodzie przy spienianiu i tworzy roztwór o stałej opalescencji. Jeżeli otrzymany roztwór zada się kwasem do uzyskania odczynu słabo kwaśnego wobec wskaźnika Kongo, wówczas z roztworu tego przechowywanego w temperaturze otoczenia powoli zacznie się wydzielać biała nierozpuszczalna żywica, osad ten wypada bardzo szybko po ogrzaniu roztworu, przy czym roztwór ztraca zdolność pienienia się. Otrzymany tensyd oznaczono jako reaktywny tensyd X.

Przykład XI. Sposób wytwarzania środka wiążącego. 196 g [1 równoważnik grup epoksydowych] związku epoksydowego wytworzonego z 2,2-dwu-/4'-hydroksyfenylo-/propanu i epichlorohydryny miesza się w ciągu 1 godziny w temperaturze 100°C, razem z 155 g (0,5 równoważnika grup

aminowych) mieszaniny 1-aminoejkozanu z 1-aminodokozanem, po czym mieszaninę reakcyjną chłodzi się do temperatury otoczenia.

150,5 g wyżej otrzymanego roztworu umieszcza się w wyparce rotacyjnej i ogrzewa do temperatury 60°C, po czym do mieszaniny reakcyjnej wkrapla się w ciągu 30 minut 37,2 g poliamidu, wytworzonego z kwasu linolowego i dwumetylenotriazyny (0,15 równoważnika grup aminowych), rozpuszczonego w 16 g n-butyloglikolu i miesza dalej w tej samej temperaturze w ciągu 5 godzin.

Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodaje się 3,9 g (0,03M) 1,3-dwuchloro-2-propanolu i miesza dalej w ciągu 1 godziny w temperaturze 60°C, po czym dodaje 24 g lodowatego kwasu octowego w 133 g odjonizowanej wody i miesza dalej bez ogrzewania. Otrzymuje się roztwór o średniej lepkości, charakteryzujący się wartością pH 4,8 i 40% zawartością substancji stałej. Otrzymany produkt określono jako środek wiążący A.

Przykład XII. Sposób wytwarzania środka wiążącego. 98 g (0,5 równoważnika grup epoksydowych) związku epoksydowego wytworzonego z 2,2-dwu-/4'-hydroksyfenylo/-propanu i epichlorohydryny utrzymuje się w stanie wrzenia, w ciągu 1,5 godziny, pod chłodnicą zwrotną, razem z 77,5 g (0,25 równoważnika grup aminowych), aminy użytej w przykładzie XI, oraz 94,5 g izopropanolu. Następnie do mieszaniny reakcyjnej wkrapla się w ciągu 1 godziny roztwór 247 g wyżej opisanego poliamidu, tj. 1 równoważnik grup aminowych, w 328 g izopropanolu, po czym miesza dalej w ciągu 5 godzin w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Do mieszaniny reakcyjnej dodaje się 53,5 g (0,75 M) akryloamidu i 22,5 g (0,75 M) paraformaldehydu i miesza dalej w ciągu 8 godzin w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Mieszaninę poreakcyjną rozcieńcza się 60 g lodowatego kwasu octowego rozpuszczonego w 1500 g odjonizowanej wody i otrzymuje roztwór o niskiej lepkości o wartości pH 4,6 i 20 zawartości substancji suchej. Otrzymany produkt określono jako środek wiążący B.

Przykład XIII. 98 g (0,5 równoważnika grup epoksydowych) związku epoksydowego wytworzonego z 2,2-dwu-/4'-hydroksyfenylo/-propanu i epichlorohydryny oraz 31 g mieszaniny 1-amino-ejkozanu z 1-amino-dokozanem (zawierającej 0,1 równoważnika grup aminowych) i 55,5 g glikolu butylowego, mieszając ogrzewa się w ciągu 3 godzin w temperaturze 100°C. Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodaje się 10,2 g (0,1 M) metyloakryloamidu i miesza się w ciągu 3 godzin w temperaturze 100°C, po czym dodaje 146,9 g glikolu butylowego i miesza aż do ostygnięcia. Otrzymuje się klarowny roztwór o niskiej lepkości, charakteryzujący się liczbą kwasową 6. Otrzymany produkt określono jako środek wiążący C.

Przykład XIV. 98 g (0,5 równoważnika grup epoksydowych) związku epoksydowego wytworzonego z 2,2-dwu-/4'-hydroksyfenylo/-propanu i epichlorohydryny, mieszając, ogrzewa się w temperaturze 100°C w ciągu 3 godzin razem z 31 g (0,1 równoważnika grup aminowych) mieszaniny 1-amino-ejkozanu i 1-amino-dokozanem i 50 g

n-butyloglikolu. Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodaje się 17,7 g (0,3 równoważnika grup hydroksylowych) heksandiolu-1,6 i 50,5 kwasu sebacynowego (0,5 równoważnika grup kwasowych) i miesza dalej w ciągu 3 godzin w temperaturze 100°C, po czym dodaje się 4,6 g (0,05 M) epichlorohydryny i miesza dalej w ciągu następnych 3 godzin w temperaturze 100°C. Mieszaninę poreakcyjną rozcieńcza się 131,8 g n-butyloglikolu i miesza aż do ostygnięcia. Otrzymuje się klarowny roztwór o niskiej lepkości, o liczbie kwasowej 43,6. Otrzymany produkt określono jako środek wiążący D.

Przykład XV. Roztwór 49,4 g produktu kondensacji spolimeryzowanego kwasu linolowego z dwuetylenotriaminą (o ciężarze równoważnika aminowym cząsteczkowym 247), i 49,4 g metanolu, dodaje się przy energicznym mieszanii w ciągu 24 minut do ogrzanego do temperatury 51°C roztworu 38,4 g epoksydu, (wytworzonego z 2,2-dwu-/4'-hydroksyfenylo/-propanu i epichlorohydryny o równoważniku epoksydowym 191), w 38,4 g metanolu, przy czym mieszaninę reakcyjną utrzymuje się w temperaturze 51–53°C i po upływie 8 i 18 minut od rozpoczęcia dodawania roztworu dodaje się po 3 g lodowatego kwasu octowego, a po 24 minutach jeszcze 2 g lodowatego kwasu octowego i reakcję prowadzi się dalej w ciągu 2 godzin i 35 minut w temperaturze 55–60°C. Otrzymuje się produkt łatwo rozpuszczalny w wodzie. Roztwór wodny tego produktu wykazuje opalescencję. Następnie, mieszając, dodaje się 4 g lodowatego kwasu octowego i 273,4 wody i otrzymuje żółtawy, gęsty, 20% roztwór o wartości pH 5,2.

Przykład XVI. 68,5 g (0,1 równoważnika grup epoksydowych) związku epoksydowego o ciężarze cząsteczkowym 685, wytworzonego z 196 g (1 równoważnik grup epoksydowych), 2,2-dwu-/4'-hydroksyfenylo/-propanu i epichlorohydryny, jak z 155 g (0,5 równoważnika grup aminowych) mieszaniny amin z 1-amino-ejkozanu i 1-amino-dokozanu rozpuszcza się w 37 g izopropanolu i ogrzewa do temperatury 68°C. Następnie do wytworzonego roztworu dodaje się w ciągu 30 minut roztwór złożony z 24,7 g (0,1 równoważnik grup aminowych) poliamidu (wytworzonego ze spolimeryzowanego kwasu linolowego i dwuetylenotriaminy) w 24,7 g izopropanolu oraz 15 g izopropanolu. Mieszaninę reakcyjną utrzymuje się w temperaturze 88°C, pod chłodnicą zwrotną, mieszając w ciągu 5 godzin, po czym dodaje się 1,85 g (0,02 M) epichlorohydryny i po upływie 10 minut dodaje się roztwór 16 g lodowatego kwasu octowego w 312 g odjonizowanej wody i miesza się aż do ostygnięcia. Otrzymuje się roztwór zawierający 20% substancji suchej, charakteryzujący się małą lepkością i wartością pH 4,6.

Przykład XVII. 90 g epoksydu (0,5 równoważnika grup epoksydowych) wytworzonego z 2,2-dwu-/4'-hydroksyfenylo/-propanu i epichlorohydryny, mieszając, ogrzewa się razem z 31 g mieszaniny amin (0,1 równoważnika grup aminowych) 1-amino-ejkozanu i 1-amino-dokozanu i z 50 g butyloglikolu, w temperaturze 100°C w ciągu 3 godzin. Następnie dodaje się 15,6 g neopentyloglikolu

(0,3 równoważnika grup hydroksylowych) i 50,5 g kwasu sebacynowego (0,5 równoważnika grup kwasowych) i miesza w ciągu 3 godzin w temperaturze 100°C, po czym dodaje 13,9 g (0,15 M) epichlorohydryny i miesza dalej w ciągu 3 godzin w temperaturze 100°C. Mieszanie porażkową rozcieńcza się 159 g perchloroetyleny i miesza aż do oziębienia. Otrzymuje się klarowny roztwór o średniej lepkości, charakteryzujący się liczbą kwasową 20. 100 g otrzymanego 50% roztworu żywicy miesza się następnie z 62,5 g 80% roztworu butanolowego dwu- i trójbutylowego eteru sześciometyloaminy, po czym do tego roztworu dodaje się 10 g 50% roztworu produktu przyłączenia 70 M tlenku etylenu do mieszaniny amin $C_{10}-C_{22}$ i mieszaninę emulguje. Do uzyskanej mieszaniny wkrapla się 56,5 g odjonizowanej wody i otrzymuje subtelnie zdyspergowaną emulsję o 30% zawartości żywicy.

Przykład XVIII. Do naczynia do wytwarzania kąpieli wprowadza się 30 l wody, a następnie 2000 g reaktywnego tensydu I, wytworzonego według przykładu I, oraz 200 g 2% roztworu wodnego etylocelulozy jako środka zagęszczającego i miesza się aż do dokładnego rozprószczenia zagęstnika. Następnie dodaje się 25 000 g środka wiążącego A, wytworzonego według przykładu XI i mieszając doprowadza odczyn mieszaniny do wartości pH 3, za pomocą kwasu mrówkowego, po czym kąpiel uzupełnia się wodą do objętości 100 l i ustawia mieszadło tak, aby powstał w roztworze lejek umożliwiający zasysanie dużej ilości powietrza do kąpieli. Mieszanie prowadzi się dotąd aż objętość kąpieli na skutek spienienia się wzrośnie do objętości 200 l, po czym uzyskaną pianą napawa się runo z włókna poliestrowego na dwuwalcowym fułardzie, aż do uzyskania 50–60% przyrostu wagi włókna. Włókno po nasyceniu suszy się w temperaturze 140°C w ciągu 10 minut i utwardza. W czasie suszenia włókna reaktywny tensyd zatracza właściwości powierzchniowoczynne. Otrzymuje się runo utrwalone w sposób trwały.

Przykład XIX. Postępuje się według sposobu opisanego w przykładzie XVIII, ale z tą różnicą, że zamiast tensydu I stosuje się reaktywny tensyd, wytworzony według przykładu II. Otrzymuje się również dobre utrwalenie włókien runa jak w przykładzie XVIII.

Przykład XX. Postępuje się według sposobu opisanego w przykładzie XVIII, ale z tą różnicą, że zamiast środka wiążącego A stosuje się środek wiążący B wytworzony według sposobu opisanego w przykładzie XX.

Otrzymuje się również dobre utrwalenie włókna jak w przykładzie XVIII.

Przykład XXI. W naczyniu do wytwarzania kąpieli umieszcza się 70 l zimnej wody (o temperaturze otoczenia), po czym dodaje 20 kg środka wiążącego C, wytworzonego według sposobu podanego w przykładzie XIII. Następnie dodaje się 1000 g 2% roztworu wodnego etylocelulozy i uruchamia mieszadło wysokoobrotowe w celu dokładnego rozprószczenia zagęstnika, a następnie dodaje się 5000 g reaktywnego tensydu XVIII, wytworzonego według sposobu podanego w przykładzie III i kąpiel doprowadza się do odczynu pH 3, za

pomocą kwasu mrówkowego, kąpiel uzupełnia się wodą do objętości 100 l i obroty mieszadła tak ustawia, aby wytworzyć lejek umożliwiający wprowadzenie dużej ilości powietrza do roztworu. Do kąpieli włącza się dodatkowo powietrze tak długo aż objętość kąpieli wzrośnie ze 100 do 200 l. Wytworzoną pianową kąpielą napawa się runo, z włókien poliestrowych, umocnione przez zeszytanie, na fułardzie o dwóch równoległych walcach lub w specjalnych urządzeniach siłowych do napawania aż do 50–70% przyrostu wagi włókna. Następnie włókna suszy się i utwardza w temperaturze 140°C w ciągu 5 minut. W procesie utwardzania reaktywny tensyd traci właściwości powierzchniowoczynne. Otrzymuje się materiał runowy umocniony w sposób trwały. Badanie zdolności zwilżania materiału runowego. Z badanego materiału wykloczono okrągłą kształtkę o średnicy 4 cm. Próbkę zawieszono następnie na haczykun urządzenia o budowie zbliżonej do urządzenia do badania napięcia powierzchniowego cieczy, po czym próbkę „zanurzono” w wodzie o temperaturze 20°C. Uzyskano wyniki przedstawione w niżej podanej tabelicy, gdzie podano sposób obróbki materiału oraz okres czasu od „zanurzenia” do zatonięcia kształtki.

Tabela

Materiał napawany	Temperatura suszenia w °C	Czas zwilżania
częściowo spęczniały	140	natychmiast
tylko środkiem wiążącym	140	ponad 10 minut
środek wiążący + reaktywny tensyd	20	natychmiast
środek wiążący + reaktywny tensyd	100	natychmiast
środek wiążący + reaktywny tensyd	120	natychmiast
środek wiążący + reaktywny tensyd	140	ponad 10 minut

Przykład XXII. Postępuje się według sposobu opisanego w przykładzie XIII, z tą różnicą, że stosuje się reaktywny tensyd IV, wytworzony według przykładu IV, zamiast reaktywnego tensydu III. Otrzymuje się podobnie doskonale utrwalone włókna runowe.

Przykład XXIII. Postępuje się według sposobu opisanego w przykładzie XXI, ale z tą różnicą zamiast kwasu mrówkowego stosuje się 1000 g chlorku magnezowego. Otrzymuje się włókno runowe o podobnym trwałym utrwaleniu.

Przykład XXIV. Postępuje się według sposobu opisanego w przykładzie XXI, ale z tą różnicą, że zamiast środka wiążącego C stosuje się środek wiążący D wytworzony według sposobu opisanego w przykładzie XIV. Otrzymuje się włókna o podobnym trwałym utrwaleniu.

Przykład XXV. Utrwala się włókna z wel-

ny ciętej za pomocą nasycenia kąpielą pianową o niżej podanym składzie.

200 g środka wiążącego, wytworzonego według przykładu XV 170 g wody;

90 g 2,5% roztworu hydroksyetylocelulozy;

6 g reaktywnego tensydu VI (według przykładu VI);

50 g 40% roztworu kwasu octowego.

Kąpiel doprowadza się do odczynu pH 3,0 za pomocą kwasu mrówkowego, po czym miesza intensywnie i włącza powietrze, aż do zwiększenia objętości kąpeli o 100%. Kąpielą tą nasycą się włókno na tak ustawionym dwuwalcowym fulardzie, aby przyrost wagi wyniósł 40–50%. Proces suszenia prowadzi się w ciągu 10 minut w temperaturze 110°C co jednocześnie powoduje utratę aktywności tensydu. Na skutek suszenia tensyd ulega rozkładowi i ztraca swoje właściwości powierzchniowo czynne istotne dla fulardowania i dlatego mycie włókien staje się niepotrzebne. Podobnie dobre wyniki uzyskuje się z materiałami runowymi z włókien poliestrowych i polipropylenowych.

Przykład XXVI. Runo z ciętego włókna celulozowego utrwała się na fulardzie kąpielą pianową o niżej podanym składzie: 200 g 50% wodnej emulsji środka wiążącego z akrylowej żywicy wytworzonej przez kopolimeryzację następujących monomerów:

85 części N-butyloakrylanu;

10 części akrylonitrylu;

5 części kwasu akrylowego;

4 g reaktywnego tensydu VII;

50 g wody;

40 g 2,5% roztworu karboksymetylocelulozy;

10 ml 20% roztworu chlorku magnezu.

Wyżej wymienioną kąpiel doprowadza się do odczynu o wartości pH 3,0, za pomocą kwasu mrówkowego i mieszając, jak opisano w przykładzie XXI doprowadza się do spienienia się. Włókno fularduje się aż do 30–60% przyrostu wagi, po czym suszy w ciągu 10 minut w temperaturze 140°C. W wyniku suszenia reaktywny tensyd ztraca aktywność hydrogilową.

Zamiast reaktywnego tensydu XII można zastosować reaktywny tensyd X wytworzony według przykładu X. Zamiast karboksymetylocelulozy można również zastosować metylocelulozę, metoksylocelulozę lub ester kwasu poliakrylowego.

Zamiast materiału runowego z wełny ciętej można stosować podobne runo z włókien poliamidowych lub poliestrowych.

Przykład XXVII. Runo z włókna poliestrowego, umocnione przez zazycie poddaje się napażaniu na fulardzie zaprawą o niżej podanym składzie:

200 g środka wiążącego P, wytworzonego według przykładu XV;

4 g reaktywnego tensydu VI;

50 g 5% roztworu zagęstnika z mączki z nasion chleba świętojańskiego i 80 g wody.

Kąpiel doprowadza się do odczynu o wartości pH 3,0, za pomocą kwasu mrówkowego i postępuje dalej według sposobu opisanego w przykładzie XXI. Fulardowanie prowadzi się aż do 40–60% przy-

rostu wagi włókien, po czym suszy się włókna, w ciągu 10 minut, w temperaturze 160°C, na skutek czego reaktywny tensyd traci właściwości hydrofilowe.

Zamiast reaktywnego tensydu VII można stosować reaktywny tensyd VIII otrzymany według przykładu VIII.

Zamiast włókna poliestrowego można również stosować runo z ciętego włókna poliamidowego, polipropylenowe lub cięte włókno wełniane. Również można stosować mieszaniny tych włókien jak i innych zawierających np. włókna poliakrylonitrylowe.

Przykład XXVIII. Włókno runowe poliamidowego dywanu igłowego fularduje się kąpielą o niżej podanym składzie:

200 g środka wiążącego C, wytworzonego według przykładu XIII, albo 50% zawiesiny butadienowo-styrenowo-lateksowej;

3 g reaktywnego tensydu IX wytworzonego według przykładu IX;

40 g 5% metylocelulozy;

150 g wody;

10 ml 20% chlorku magnezu;

50 g butyloglikolu.

Kąpiel doprowadza się do odczynu o wartości pH 2,8, za pomocą kwasu mrówkowego i postępuje dalej według sposobu opisanego w przykładzie XXI, włókno fularduje się do 40–60% przyrostu wagi, po czym suszy w temperaturze 90°C. W procesie suszenia reaktywny tensyd traci właściwości powierzchniowo czynne co umożliwia wyeliminowanie procesu suszenia.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób utrwalania materiałów nietkanych (runowych) z włókien szklanych lub z włókien naturalnych albo syntetycznych, zwłaszcza poliamidowych, poliestrowych, poliakrylonitrylowych, polipropylenowych lub wiskozowych, metodą pianową przy użyciu środków wiążących i pomocniczych środków pianotwórczych, znamienny tym, że materiały nietkane (runowe) traktuje się, w temperaturze pokojowej, wodną zaprawą o wartości pH -2-4,5, zawierającą rozpuszczalny lub dający się dyspergować w wodzie środek wiążący oraz ewentualnie środek zagęszczający i jako pomocniczy środek pianotwórczy reaktywny tensyd, stanowiący związek o wysokiej aktywności powierzchniowej, taki jak zeteryfikowana hydroksymetylenomelamina lub zeteryfikowany hydroksymetylenomocznik albo kondensat wstępny aminoplastu zawierający zeteryfikowane grupy hydroksymetylenomocznika lub hydroksymetylenomelaminy, przy czym reaktywny tensyd zawiera reszty związków monohydroksylowych o co najmniej 4 atomach węgla i reszty amin zawierających grupy hydroksylowe lub reszty glikolu polietylenowego albo reszty alkoholu zawierającego co najmniej dwie grupy hydroksylowe, w których atomy węgla związane są z grupami o wzorze Me-O-S , w którym Me oznacza atom metalu alkalicznego, lub zawiera reszty alifatycznych kwasów hydroksykarboksylowych związane poprzez grupy hydroksylowe z hydroksymetylenomelaminą lub z hydroksymetylenomocznikiem.

kiem i ewentualnie reszty amin zawierających grupy hydroksylowe, przy czym wyżej określony tensyd, w temperaturze obróbki cieplnej materiału, wykazuje zdolność ulegania usieciowaniu i przechodzenia w związek nierozpuszczalny, nieodwracalnie pozbawiony właściwości substancji powierzchniowo czynnej, a następnie materiał poddaje się obróbce cieplnej w temperaturze 60—190, korzystnie 90—150°C.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako reaktywny tensyd stosuje się kondensat wstępny aminoplastu, zawierający grupy hydroksymetylenowe częściowo zeterifikowane związkiem hydroksylowym o wzorze $\text{HO}/\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}/\text{n-H}$, w którym symbol n oznacza całkowitą wartość liczbową 2—115, a częściowo alkoholem jednowodorotlenowym o 4—18 atomach węgla.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako reaktywny tensyd stosuje się dające się utwardzać etery hydroksymetylenomocznika lub hydroksymetylenomelaminy, o grupach metylolowych zeterifikowanych alkanolem o 4—7 atomach węgla i polietylenoglikolem o średnim ciężarze cząsteczkowym 1000—5000.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako reaktywny tensyd stosuje się związek o wzorze $\text{H}_2\text{N-CO-NH-CH}_2\text{-O-R}$, w którym R oznacza grupę alkilową lub alkenylową o 6—22 atomach węgla, grupę alkilocykloheksylową lub alkilofenylową o 2—12 atomach węgla w reszcie alkilowej lub grupę cykloalkilową o 8—12 atomach węgla w pierścieniu, skondensowany z formaldehydem lub środkiem oddającym formaldehyd i zeterifikowany polialkilenoglikolem o średnim ciężarze cząsteczkowym nie wyższym od wartości liczbowej 2000.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako reaktywny tensyd stosuje się kondensat wstępny aminoplastu o grupach metylolowych zeterifikowanych częściowo związkiem hydroksylowym o co najmniej 4 atomach węgla, jak i zeterifikowanych częściowo alkoholami o co najmniej dwóch grupach wodorotlenowych, zawierającymi związane z atomami węgla grupy o wzorze $\text{Me-O}_3\text{S-}$, w którym Me oznacza atom metalu alkalicznego.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako reaktywny tensyd stosuje się zeterifikowany hydroksymetylenomocznik lub hydroksymetylenomelaminę, w których grupy metylolowe są zeterifikowane częściowo alkanolem o 4—18 atomach węgla, a częściowo alkoholem o wzorze $\text{H}/\text{OCH}_2\text{-CH}_2/\text{m-OH}$, w którym m oznacza całkowitą wartość liczbową nie wyższą od 25, zawierającymi grupy o wzorze $\text{Me-O}_3\text{S-}$, w którym Me oznacza atom metalu alkalicznego, związane z atomami węgla.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako reaktywny tensyd stosuje się kondensat wstępny aminoplastu zawierający grupy metylolowe częściowo zeterifikowane związkami monohydroksylowymi o 4—22 atomach węgla, jak i częściowo zeterifikowane alifatycznymi kwasami hydroksykarboksylowymi o 2—4 atomach węgla, i ewentualnie częściowo zeterifikowane alkanoloaminą o 2—6 atomach węgla.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako reaktywny tensyd stosuje się hydroksymety-

lenomocznik lub hydroksymetylenomelaminę, w których grupy metylowe są częściowo zeterifikowane alkanolem o 4—22 atomach węgla, a częściowo zeterifikowane nasyconymi kwasami hydroksyalkanokarboksylowymi o 2—4 atomach węgla, jak i ewentualnie częściowo zeterifikowane etanoloaminą, dwuetanoloaminą lub trójetanoloaminą.

9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako reaktywny tensyd stosuje się kondensat wstępny aminoplastu, w którym grupy metylolowe zeterifikowane są częściowo alkanolem lub zeterifikowane pochodną kwasu tłuszczowego, o co najmniej 4 atomach węgla, jak i częściowo zeterifikowane alkanoloaminą o 2—6 atomach węgla.

10. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że jako reaktywny tensyd stosuje się hydroksymetylenomelaminę, w której grupy metylolowe są zeterifikowane częściowo alkanolem o 4—22 atomach węgla i częściowo zeterifikowane etanolo-, dwuetanolo- lub trójetanoloaminą.

11. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się zaprawę doprowadzoną do wartości pH 2,8—3,5, za pomocą lotnego kwasu.

12. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako środek wiążący stosuje się produkty stanowiące polimery lub kopolimery związków olefinowo nienasyconych.

13. Sposób według zastrz. 12, **znamienny tym**, że jako środek wiążący stosuje się polimery wywodzące się ze związków z szeregu kwasu akrylowego, butadienu lub styrenu.

14. Sposób według zastrz. 13, **znamienny tym**, że jako środek wiążący stosuje się kopolimer 85 części akrylanu N-butyłu, 10 części akrylonitrylu i 5 części kwasu akrylowego.

15. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako środek wiążący stosuje się produkt kondensacji związków epoksydowych z aminami tłuszczowymi i zasadowymi poliaminami lub dwukarboksylowymi kwasami.

16. Sposób według zastrz. 15, **znamienny tym**, że jako środek wiążący stosuje się produkt kondensacji związków epoksydowych z aminami tłuszczowymi i zasadowymi poliaminami wytworzony w środowisku organicznego rozpuszczalnika przez poddanie reakcji poliamidu, w obecności organicznego rozpuszczalnika, z produktem wytworzonym z oznaczonego symbolem a) co najmniej jednego związku epoksydowego o co najmniej 2 grupach epoksydowych w cząsteczce i z co najmniej jednej wysokocząsteczkowej aminy o 12—22 atomach węgla, oznaczonej symbolem b), przy utrzymaniu proporcji równoważnikowej grup epoksydowych związku oznaczonego symbolem a) do grup aminowych związku oznaczonego symbolem b), jak 1:0,1 do 1:0,05, z tym, że jako poliamid użyty w tej reakcji stosuje się zasadowy poliamid uzyskany przez poddanie kondensacji związku oznaczonego symbolem c) stanowiącego polimeryczny nienasycony kwas tłuszczowy, ze związkiem oznaczonym symbolem c'), stanowiącym polialkilenopoliaminę, przy utrzymaniu proporcji równoważnikowej grup epoksydowych związku wytworzonego ze składników oznaczonych wyżej symbolami a) i b), do grup

aminowych zasadowego poliamidu, jak 1:1 do 1:6, prowadzonej w takich warunkach pH uzyskanych najpóźniej bezpośrednio po zakończeniu reakcji za pomocą dodania kwasu, aby próbka mieszaniny po reakcyjnej, po zadaniu wodą, wykazywała odczyn o wartości pH 2—8.

17. Sposób według zastrz. 15, **znamienny tym**, że jako środek wiążący stosuje się produkt kondensacji związków epoksydowych z aminami tłuszczowymi i zasadowymi poliaminami wytworzony w środowisku organicznego rozpuszczalnika przez podanie reakcji co najmniej: a) jednego związku epoksydowego o co najmniej dwóch grupach epoksydowych w cząsteczce, b) aminy tłuszczowej o wysokim ciężarze cząsteczkowym, c) alifatycznie nasyconego kwasu dwukarboksylowego o co najmniej 8 atomach węgla lub alifatycznego kwasu mono- lub dwukarboksylowego o co najmniej 4 atomach węgla i ewentualnie jednego lub kilku składników takich jak: d) wstępnego kondensatu aminoplastu zawierającego grupy alkiloeterowe, e) alifatycznego diolu o 2—22 atomach węgla i f) polifunkcyjnego, korzystnie dwufunkcyjnego związku organicznego zawierającego jako funkcyjne atomy lub grupy labilne atomy chlorowca, grupy winylowe lub estrowe lub najwyższej jedną grupę kwasową, nitrylową, hydroksylową lub epoksydową razem z co najmniej jedną inną grupą funkcyjną lub innym labilnym atomem, skondensowany w danym przypadku, ewentualnie w podwyższonej temperaturze, z amoniakiem lub rozpuszczalną w wodzie organiczną zasadą przy utrzymaniu alkalicznego odczynu środowiska, za pomocą dodawania amoniaku lub rozpuszczalnej w wodzie zasadowej aminy w czasie prowadzenia kondensacji lub najpóźniej bezpośrednio po zakończeniu reakcji, tak aby próbka mieszaniny po reakcyjnej, w środowisku organicznego rozpuszczalnika, po rozcieńczeniu wodą wykazywała wartość pH 7,5—12.

18 Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako środek wiążący stosuje się mieszaninę złożoną z wstępnego kondensatu aminoplastu zawierającego grupy alkiloeterowe i produktu kondensacji związku epoksydowego z aminą tłuszczową i zasadowym poliamidem lub związku epoksydowego z aminą tłuszczową i alifatycznie nasyconym kwasem dwukarboksylowym jak i ewentualnie z bezwodnikiem kwasowym.

19. Sposób według zastrz. 17, **znamienny tym**, że jako związek epoksydowy stosuje się eter poliglicydylowy 2,2-dwu-/4'-hydroksyfenylo/-propanu zawierający w 1 kg związku co najmniej 5 równoważników grup epoksydowych.

20. Sposób według zastrz. 19, **znamienny tym**, że jako związek epoksydowy stosuje się produkt re-

akcji epichlorohydryny, z 2,2'-dwu-/4'-hydroksyfenylo/-propanem.

21. Sposób według zastrz. 16, **znamienny tym**, że jako polimerycznie nienasycony kwas tłuszczowy stosuje się dimer lub trimer alifatycznego kwasu tłuszczowego o nienasyconym wiązaniu etylenowym.

22. Sposób według zastrz. 17, **znamienny tym**, że jako poliaminę stosuje się polialkilenopoliaminę o wzorze $H_2N-CH_2CH_2-NH/CH_2-CH_2-NH_2$, w którym symbol n oznacza wartość liczbowa 1, 2 lub 3.

23. Sposób według zastrz. 17, **znamienny tym**, że jako kwas dwukarboksylowy stosuje się kwas o wzorze $HOOC-CH_2/Y-COOH$, w którym Y oznacza całkowitą wartość liczbowa 5—12.

24. Sposób według zastrz. 17, **znamienny tym**, że jako bezwodnik stosuje się bezwodnik aromatyczny mono- lub dwucyklicznego kwasu dwukarboksylowego o 8—12 atomach węgla, dwukarboksylowego kwasu alifatycznego o 4—10 atomach węgla lub kwasu monokarboksylowego o co najmniej 4 atomach węgla.

25. Sposób według zastrz. 17, **znamienny tym**, że jako kondensat wstępny aminoplastu stosuje się eter alkilowy w wysokim stopniu zmetylowanej melaminy, zawierający reszty alkilowe o 1—4 atomach węgla.

26. Sposób według zastrz. 17, **znamienny tym**, że jako alifatyczny diol stosuje się diol o 2—6 atomach węgla o łańcuchu węglowym ewentualnie poroździelanym atomami tlenu.

27. Sposób według zastrz. 17, **znamienny tym**, że jako dwufunkcyjny związek organiczny stosuje się związek organiczny, zawierający związane z resztą alkilową grupy funkcyjne jak atomy chlorowca, grupy winylowe lub grupy estrowe kwasów karboksylowych albo najwyższej jedną grupę epoksydową, karboksylową lub hydroksylową, razem z inną grupą funkcyjną lub z innym funkcyjnym atomem.

28. Sposób według zastrz. 17, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalną w wodzie organiczną zasadą stosuje się alifatyczną aminę trzeciorzędową lub aminę zawierającą co najmniej dwie grupy aminowe oraz wyłącznie zasadowy atom azotu, w której co najmniej każda grupa aminowa zawiera jeden atom wodoru związany z atomem azotu.

29. Sposób według zastrz. 16, **znamienny tym**, że jako środek wiążący stosuje się produkt reakcji związku epoksydowego, aminy tłuszczowej i poliamidu i jedno- lub dwufunkcyjnego związku organicznego, różniącego się budową od związku epoksydowego, aminy tłuszczowej polimerycznie nienasyconego kwasu tłuszczowego i polialkilenopoliaminy.

