

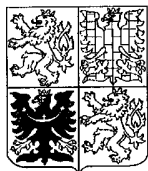
PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

1999 - 2499

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **12.01.1998**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **14.01.1997**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1997/783487**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **12.01.2000**
(Věstník č. 1/2000)

(86) PCT číslo: **PCT/US98/00315**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO98/30387**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

B 32 B 23/08

B 32 B 27/10

D 04 H 1/58

(71) Přihlašovatel:

UNIVERSITY OF GEORGIA RESEARCH
FOUNDATION, INC., Athens, GA, US;

(72) Původce:

Yang Charles Qixiang, Athens, GA, US;

(74) Zástupce:

Kalenský Petr JUDr., Hálkova 2, Praha 2,
120 00;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Zesitňovací činidla celulózových látek

(57) Anotace:

Zesitněný celulózový materiál, jehož celulózové hydroxylové skupiny jsou esterifikovány karboxylovými skupinami reakčního produktu /A/ alespoň jednoho polymeru ethylenicky nenasycených monomerů polykarboxylové kyseliny nebo jejích solí, přičemž monomery mají alespoň jednu dikarboxylovou skupinu a karboxylové skupiny jsou vázány na sousední atomy uhlíku, a /B/ alespoň jedné nasycené α -hydroxypolykarboxylové kyseliny nebo jejích solí, přičemž alespoň dvě karboxylové skupiny jsou vázány na sousední atomy uhlíku.



Zesíťovací činidla celulózových látek

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu zpracování celulózových materiálů sloučeninami prostými formaldehydu, formaldehydu prostých sloučenin a materiálů takto zpracovaných.

Dosavadní stav techniky

Fyzikální vlastnosti celulózových materiálů, jako jsou látky a papír, lze často vylepšit chemickým zpracováním, které způsobuje zesíťování molekul celulózy. V případě látek může takové zpracování dodat odolnost proti mačkání, odolnost proti srážení, nežehlivé charakteristiky a uchování puků a v případě papíru zlepšit pevnost za mokra.

V minulosti se používalo reakčních činidel na formaldehydové bázi jako je dimethyloldihydroxyethylenmočovina (DMDHEU) ke zlepšení těchto cenných vlastností celulózových látek, jelikož reakční činidla na formaldehydové bázi jsou poměrně levná a účinná. Močovinoformaldehydových a melaminoformaldehydových reakčních činidel se používá jako činidel pro zlepšení pevnosti za mokra ke zlepšení charakteristik papíru za mokra. Formaldehyd je však dráždivem a známým karcinogenem. Kromě toho celulózové látky, zpracované reakčními činidly na formaldehydové bázi, ztrácí pevnost ve znač^éné míře.

Průmysl konečných úprav textilií se proto od poloviny 80. let zaměřil na výzkum neformaldehydových zesíťovacích činidel pro celulózové látky. Mezi studovanými novými zesíťovacími činidly jsou polykarboxylové kyseliny. Četné polykarboxylové kyseliny jsou účinné jako činidla pro dosahování trvalých záhybů.



Například 1,2,3,4-butantetrakarboxylová kyselina (BTCA) poskytuje účinné zesítnění celulóзовých textilií, čímž dodává vysokou míru nemačkovosti a trvalosti úprav při praní. Zatímco se vyvinulo velké úsilí k používání BTCA jako neformaldehydového činidla pro dosahování trvalých puků, k náhradě tradičních činidel na formaldehydové bázi, zabránily nepřístupně vysoké ceny BTCA jejímu širšímu průmyslovému využití v textilním průmyslu.

Zatímco je známo, že polykarboxylové kyseliny s karboxylovými skupinami, vázanými na sousedící atomy uhlíku v molekulovém systému, jsou při esterifikování celulózy účinnější než polykarboxylové kyseliny, nejsou takové polykarboxylové kyseliny tak účinné jako je potřeba pro průmyslové účely.

Zkoušena byla i citronová kyselina jako zesíťovací činidlo pro celulóзовé tkaniny. Avšak skutečnost, že citronová kyselina je jen málo účinná, přičemž úprava má nízkou stálost při praní a textilie žloutnou, činí použití citronové kyseliny nežádoucím.

Je tedy silně zapotřebí vyvinout levné neformaldehydové zesíťovací činidlo umožňující jak uspokojivé zesítnění, tak dobré zachování pevnosti. Vynález se tedy týká jedinečné kombinace poměrně levných polymerních karboxylových kyselin a α -hydroxypolykarboxylových kyselin, která při reakci in situ v přítomnosti katalyzátoru zajišťuje vynikající zesítnění celulózy při zachování pevnosti celulóзовých tkanin. Zpracování papíru kombinací polymerních karboxylových kyselin a α -hydroxypolykarboxylových kyselin, též výrazně zlepšuje odolnost papíru za mokra.

Podstata vynálezu

Zesítněný celulóзовý materiál podle vynálezu spočívá



v tom, že celulózové hydroxylové skupiny jsou esterifikovány karboxylovými skupinami reakčního produktu (A) alespoň jednoho polymeru ethylenicky nenasycených monomerů polykarboxylové kyseliny nebo jejích solí, přičemž monomery mají alespoň jednu dikarboxylovou skupinu a karboxylové skupiny jsou vázány na sousední atomy uhlíku, a (B) alespoň jedné nasycené α -hydroxypolykarboxylové kyseliny nebo jejích solí, přičemž alespoň dvě karboxylové skupiny jsou vázány na sousední atomy uhlíku.

Vynález se také týká celulozového materiálu, jehož celulózové hydroxylové skupiny jsou esterifikovány karboxylovými skupinami vytvářenými in situ reakcí (A) alespoň jednoho polymeru ethylenicky nenasycených monomerů polykarboxylové kyseliny nebo jejích solí, přičemž monomery mají alespoň jednu dikarboxylovou skupinu a karboxylové skupiny jsou vázány na sousední atomy uhlíku, a (B) alespoň jedné nasycené α -hydroxypolykarboxylové kyseliny nebo jejích solí, přičemž alespoň dvě karboxylové skupiny jsou vázány na sousední atomy uhlíku.

Vynález se také týká vodou dispergovatelných upravicích roztoků nebo suchých směsí pro celulózové materiály obsahujících (A) polymery ethylenicky nenasycených monomerů polykarboxylové kyseliny nebo jejích solí, přičemž monomery mají alespoň jednu dikarboxylovou skupinu, přičemž karboxylové skupiny jsou vázány na sousední atomy uhlíku; a (B) nasycenou α -hydroxypolykarboxylovou kyselinu nebo její soli. Roztok nebo suchá směs obsahuje také vytvrzovací katalyzátor (C), nebo se katalyzátor může přidávat do upravicího roztoku během zpracování.

Vynález se také týká způsobu zpracování celulózových materiálů, při kterém se uvádí do styku celulózový materiál, který obsahuje hydroxylové skupiny, se systémem zahrnujícím (A) polymery ethylenicky nenasycených monomerů polykarboxylové kyseliny nebo jejich solí, přičemž monomery mají alespoň jednu dikarboxylovou skupinu, přičemž karboxylové skupiny jsou vázány na sousedních atomech uhlíku; a (B) alespoň jednu nasycenou

α -hydroxypolykarboxylovou kyselinu nebo její soli a vytvrzovací katalyzátor (C) a k nastartování reakce mezi nasycenou kyselinou (B) a polymery (A) a k esterifikaci a zesítní hydroxylových skupin celulózového textilního materiálu se materiál zahřívá. Vynález se také týká celulózových materiálů zpracovaných takovým způsobem.

Vynález je založen na překvapivém poznatku, že za podmínek tvrzení upravených celulózových látek, polymery ethylenicky nenasycených monomerů polykarboxylových kyselin nebo jejich soli, přičemž monomery mají alespoň jednu dikarboxylovou skupinu, jejíž karboxylové skupiny jsou na sousedních atomech uhlíku, označované zde jako polymery (A), reagují in situ se sloužkou (B), kterou jsou α -hydroxypolykarboxylové kyseliny, za synergického zlepšení odolnosti proti mačkání celulózových textilií a za zlepšení vlastností dalších celulózových materiálů, jako jsou papírenské výrobky.

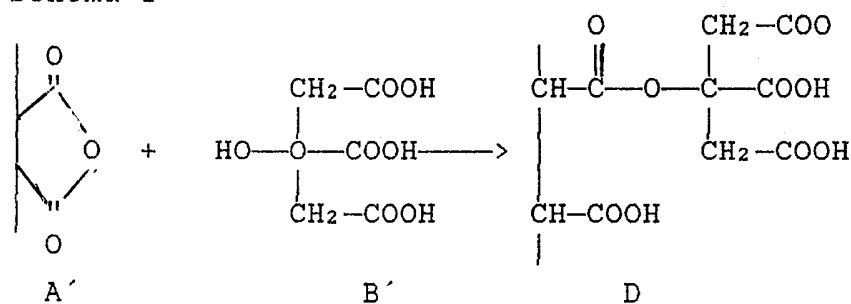
Polymery polykarboxylové kyseliny (A) jako takové podle vynálezu reagují s hydroxylovými skupinami celulózových materiálů. Aby však reakce s hydroxylovými skupinami celulózy proběhla, musí mít polymer polykarboxylové kyseliny (A) dostatečnou mobilitu. V případě velkých polymerních polykarboxylových kyselin mobilita chybí nebo klesá při vytváření esterových skupin mezi polymerem polykarboxylové kyseliny a hydroxylovými skupinami celulózy, přičemž se dosahuje menších než optimálních trvalých záhybů na látce.

α -Hydroxypolykarboxylové kyseliny (B) rovněž reagují s hydroxylovými skupinami celulózy. Zjistilo se však, že α -hydroxylové skupiny brání esterifikaci celulózových hydroxylových skupin polykarboxylovou kyselinou.

Bez záměru na vázání na určitou teorii se zdá, že reakce, která vede k synergickému působení, se dosahuje podle vynálezu

podle následujícího reakčního schéma I, kde znamená A' příkladný polymer polykarboxylové kyseliny (A) podle vynálezu a B' příkladnou α-hydroxypolykarboxylovou kyselinu (B) podle vynálezu

Schéma I



Převádí se tedy α-hydroxypolykarboxylová kyselina, například kyselina citronová (B'), z trifunkční sloučeniny na čtyřfunkční sloučeninu (D) reakcí s polymerem polykarboxylové kyseliny (A'), čímž se získá pružně rozvětvené zesíťovací činidlo (D) pro celulóзовé materiály, čímž se významně zlepšuje v případě textilií trvanlivost záhybů stejně jako mechanická pevnost.

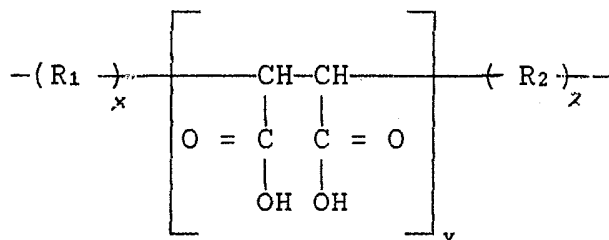
Vynález je použitelný pro vláknité celulóзовé materiály včetně bavlny, lnu, juty, konopí, ramie a regenerované nesubstituované dřevité celulózy jako je viskosové hedvábí. Způsobu podle vynálezu lze použít na vláknité celulóзовé materiály ve formě tkaných textilií, netkaných listů nebo tkanin nebo úpletů a nití nebo vláken. Vynález je také použitelný na papírové výrobky, jako jsou výrobky z mokré celulóзовé buničiny, včetně stabilních lepenkových výrobků, kartonů a krabic a papírů s dlouhou životností, jako jsou papíry na bankovky. Způsoby podle vynálezu jsou obzvláště užitečné u materiálů obsahujících nejméně 30 % celulóзовých vláken, s výhodou obsahujících přibližně 50 až 100 % bavlny.

Jak uvedeno, jsou polymery (A) založeny na monomerech di-

karboxylové kyseliny, majících jednu nebo několik dikarboxylových skupin, ve kterých jsou karboxylové skupiny vázány k atomu uhlíku. Polymerní polykarboxylové kyseliny (A) mohou mít případně jednu nebo několik nesousedících karboxylových skupin nebo nekarboxylové skupiny aktivního vodíku. Takové nekarboxylové skupiny mohou zahrnovat hydroxylovou skupinu, primární aminoskupinu, sekundární aminoskupinu, thiolovou skupinu nebo jejich kombinace.

Takovými polymerními polykarboxylovými kyselinami (A) jsou adiční polymery připravené z maleinové a/nebo z fumarové kyseliny nebo z jejich anhydridů samotných nebo v kombinaci s jedním nebo s několika s nimi kopolymerovaných monomerů, jako je kyselina akrylová, methakrylová, krotonová, itakonová, akonitová (a jejich estery), akrylonitril, akrylamid, vinylacetát, styren, α -methylstyren, methylvinylketon, vinylalkohol, akrolein, ethylen a propylen. Polymery polykarboxylových kyselin, vhodných podle vynálezu, a způsoby jejich přípravy jsou popsány v patentové literatuře (například americké patentové spisy číslo 3 810 834, 4 126 549 a 5 427 587). Podle výhodného provedení je polymer (A) polykarboxylové kyseliny produktem hydrolýzy homopolymeru anhydridu maleinové kyseliny. V jiných provedeních vynálezu je polymer (A) polykarboxylové kyseliny produktem hydrolýzy, odvozeným od kopolymeru anhydridu maleinové kyseliny a jednoho nebo několika jiných monomerů. Výhodným je například produkt hydrolýzy terpolymeru maleinové kyseliny, vinylacetátu a ethylakrylátu. Podle některých provedení vynálezu je molární poměr anhydridu maleinové kyseliny k ostatním monomerům přibližně 2,5:1 až 9:1.

S výhodou mají polymerní polykarboxylové kyseliny (A) podle vynálezu následující vzorec:



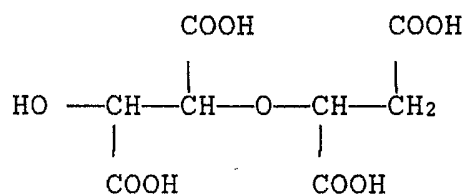
kde znamenají R₁ a R₂ na sobě nezávisle atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 5 atomy uhlíku, popřípadě substituovanou, nebo arylovou skupinu, x a z kladná reálná čísla nebo 0 a y kladné reálné číslo, přičemž x + y + z = 1.

Podle některých provedení vynálezu je y větší než 0,5, tedy více než 50 % polymeru (A). Pokud je požadována nižší hustota karboxylových skupin ke zvětšení pohyblivosti anhydridové skupiny, může být y s výhodou menší než 0,9, tedy méně než 90 % polymeru (A). S výhodou znamená y proto přibližně 0,5 až 0,9. Zde používanou alkylovou skupinou jsou popřípadě nasycené, případně rozvětvené alkyly. Substituenty na alkylové skupině nebo kdekoli v polymeru (A) jsou, bez záměru na jakémkoliv omezení, skupiny karboxylová, hydroxylová, alkoxylová, aminoskupina a alkylthioskupina.

Polymery (A) podle vynálezu mají číselnou střední molekulovou hmotnost přibližně 400 až přibližně 1 000 000, ačkoli některé molekulové hmotnosti jsou výhodnější k použití s příslušnými celulóзовými substráty, jak je pro pracovníky v oboru zřejmé. Polymerům s číselnou střední molekulovou hmotností 400 až 4000 se dává přednost v případě celulóзовých textilií. Polymery s číselnou střední molekulovou hmotností přibližně 40000 až přibližně 1 000 000 jsou vhodnější pro celulóзовé substráty papírového typu.

Nasycená α-hydroxypolykarboxylová kyselina (B) obsahuje alespoň dvě karboxylové skupiny, vázané na sousední atomy uhlíku. Podle výhodného provedení zahrnuje karboxylová kyselina alespoň jednu polykarboxylovou kyselinu se 2 až 9 atomy uhlíku,

z nichž každá obsahuje alespoň dvě karboxylové skupiny, avšak až čtyři i více karboxylových skupin. Příkladně se jako α -hydroxypolykarboxylová kyselina, bez záměru na jakémkoliv omezení, uvádí kyselina citronová, maleinová a tartrátmono-jantarová kyselina obecného vzorce:



V některých případech ke zvýšení hodnoty pH zpracovacího roztoku ke zlepšení kompatibility lázně nebo aditivů a/nebo ke zlepšení uchování pevnosti je možno použít část složky (A) nebo obou složek (A) a (B) ve formě soli, zejména soli rozpustné ve vodě. K tomu se hodí soli alkalických kovů složek. Alternativně, nebo v kombinaci s použitím buď složky (A) nebo složky (B) ve formě soli, může být hodnota pH zpracovacího roztoku zvýšena, nebo může být roztok částečně neutralizován přísadou zásady s výhodou vodou rozpustné zásady, jako je hydroxid alkalického kovu, hydroxid amonný nebo amin. Hodnota pH se k tomuto účelu může zvýšit na přibližně 2,3 až přibližně 5, s výhodou na 2,5 až 4. Avšak ma-li být použito upracovacího roztoku o poměrně vysoké koncentraci, například s obsahem 10 až 30 % pevných látek, je výhodné vytvořit zpracovací roztok s kyselou formou složky (A) a (B), nebo alespoň s kyselou formou složky (A) a pak případně zvýšit hodnotu pH upracovacího roztoku popsáním způsobem. Důvodem je, že soli, alespoň sůl složky (A), se může při vysokých koncentracích vysrážet. Tento sklon (který je vyšší u solí složky (A) než u solí složky (B)), klesá s ředěním zpracovacího roztoku.

Je zřejmé, že může docházet k částečné ztrátě nemačkavosti konečného produktu jako důsledek zvýšení hodnoty pH a použití buď složky (A) nebo (B) ve formě soli. Avšak taková ztráta může být přijatelná, pokud jsou ostatní vlastnosti, jako je

pevnost a odolnost proti roztržení zachovány nebo zlepšeny.

Hmotnostní poměr polymerní nenasycené karboxylové kyseliny (A) nebo její soli k α -hydroxypolykarboxylové kyselině (B) je obvykle 1:0,1 až 1:20, s výhodou 1:3 až 1:5.

Katalyzátory (C) podle vynálezu jsou sloučeniny s molekulovou hmotností menší než 1000, jako jsou například hypofosfitové soli alkalických kovů, fosfity alkalických kovů, polyfosfáty alkalických kovů, dihydrogenfosfáty, fosfáty alkalických kovů, hydrogenfosfáty alkalických kovů, polyfosforečné kyseliny, hydrogenfosforečné kyseliny, fosforečné kyseliny, alkylfosfinové kyseliny a každá směs dvou nebo několika těchto sloučenin. Vytvrzovacím katalyzátorem mohou být též oligomerní nebo polymerní fosfor obsahující skupiny, jako jsou například adiční polymery akrylových a/nebo maleinových kyselin vytvořených v přítomnosti adičních polymerů natriumhypofosfitu, připravených z ethylenicky nenasycených monomerů v přítomnosti činidel přenosu řetězce fosforečných solí nebo terminátorů a adičních polymerů obsahujících zbytky kyselého funkčního monomeru, jako je například kopolymerovaný fosfoethylmethakrylát a podobné estery fosfinové kyseliny, a kopolymerované monomery vinylsulfonové kyseliny a jejich soli známé z literatury (například americké patentové spisy číslo 4 820 307 a 5 427 587). Vynález se také týká směsí alespoň dvou takových katalyzátorů. Obzvláště výhodným podle vynálezu je z několika ohledů natriumhypofosfit.

Katalyzátoru (C) se může použít ve hmotnostním množství přibližně 2 % až přibližně 100 %, vztaženo k sumě hmotnosti polymerní polykarboxylové kyseliny a α -hydroxypolykarboxylové kyseliny. Výhodné hmotnostní množství katalyzátoru (C) přibližně 10 % až přibližně 60 %, vztaženo k sumě hmotnosti polykarboxylové kyseliny (A) a α -hydroxypolykarboxylové kyseliny (B).

Jak uvedeno, mohou být složky (A) a (B) a katalyzátor (C) smíseny obvyklými míchacími technikami ve vodném prostředí k vytvoření roztoku nebo suché směsi.

Roztok nebo směs může obsahovat přídatně běžné přísady, jako například zvláčňovadla tkanin, smáčedla, emulgátory, antimitigrační kyseliny a biocidy.

Způsob úpravy podle vynálezu spočívá v tom, že se uvádí do styku celulóзовý materiál, jako je látka, s upravicím roztokem, obsahujícím polymerní polykarboxylovou kyselinu (A), α -hydroxypolykarboxylovou kyselinu (B) a jeden nebo několik vytvrzovacích katalyzátorů (C). Celulóзовý materiál se může případně uvést do styku s rozpouštědlem a s obvyklými přísadami, jako jsou zvláčňovadla tkanin, smáčedla a jiné přísady. Aplikace se může provádět například napouštěním, sycením nebo nástřikem. Například celulóзовé látky se máčejí v lázni upravicího roztoku. Rozpouštědlem k přípravě roztoku je s výhodou voda, ačkoli lze použít jakéhokoli těkavého inertního rozpouštědla, ve kterém jsou polykarboxylová kyselina (A), α -hydroxypolykarboxylová kyselina (B) a jeden nebo několik vytvrzovacích katalyzátorů (C) rozpustné nebo rovnoměrně dispergovatelné. Zvláčňovadly tkanin jsou emulgované neiontové nebo iontové materiály jako polyethylen a/nebo silikonová zvláčňovadla.

Po pečlivém smočení v upravicí lázni, se celulóзовý materiál vede ždímacími válečky nebo odstředivkou k odstranění přebytečné kapaliny a vysouší se v peci při vhodné teplotě, postačující k odstranění rozpouštědla v požadovaném čase. Materiál se pak vytvrzuje v peci při teplotě přibližně 130 až 210 °C po dobu 5 sekund až 30 minut

Pracovníkům v oboru je zřejmé, že doba a teplota vytvrzování a závisejí zčásti na tloušťce vytvrzovaného materiálu. Například tloušťka listu tkaniny může být vytvrzována ohřevem



po dobu přibližně 30 sekund až 2 minuty a při teplotě 150 až 210 °C pro reakci mezi polymerem karboxylové kyseliny (A) a α -hydroxypolykarboxylovou kyselinou (B) až do nástupu jak esterifikace celulózy, tak zesítnění. Tlustší látky mohou být s výhodou vytvrzovány v peci při teplotě přibližně 150 až 190 °C po dobu 14,0 minut a nejvýhodněji se vytvrzují při teplotě přibližně 160 až 185 °C po dobu přibližně 1,0 až 15,0 minut k vyvolání reakce mezi polymerem karboxylové kyseliny (A) a α -hydroxypolykarboxylovou kyselinou (B) a esterifikací až do nástupu esterifikace celulózy a zesítnění. Tento postup je také vhodný, když se materiál vytvrzuje později s tvarováním do příslušné konfigurace nebo bez tohoto tvarování.

Popřípadě může být vytvrzený materiál osprchován vodou k odstranění nezreagovaného reakčního činidla a vytvrzovacího katalyzátoru a pak se může dosušit.

Je-li produkt odbarvován, může být materiál zpracován impregnací vodným roztokem obsahujícím hmotnostně 0,5 % až 5 % odbarvovacího činidla, jako je monoperoxyftalát hořčíku, perborát sodný, natriumtetraborát, kyselina boritá, borhydrid sodný nebo chlornan sodný. Materiál se namáčí do roztoku odbarvovacího činidla a nechá se napouštět 5 až 120 minut při teplotě okolí nebo popřípadě v roztoku zahřátém na teplotu nepřesahující 60 °C. Materiál se pak propláchne vodou k odstranění přebytku chemikálií a rozpuštěných barevných produktů a vysuší se.

Celulozové tkaniny, zpracované tímto způsobem, mohou být použity na látky s trvalými záhyby. Vynálezu lze použít také k přípravě zlepšené vlnité krabicové lepenky a jiných papírových výrobků a sanitárních potřeb, zahrnujících rozjednocená celulozová vlákna.

Vynález objasňují, nijak však neomezují následující pří-



klady praktického provedení. Procenta uváděná v celém popisu i v patentových nárocích jsou hmotnostní, pokud není uvedeno jinak.

Příklady provedení vynálezu

Materiály

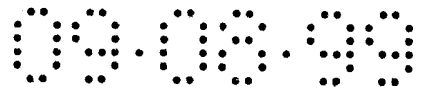
Bavlněná látka, použitá k předběžné nebo ke konečné vytrvzovací operaci, je 100% bavlněná látka s 3 x 1 keprovou vazbou (přibližně 271 g na 1 m²) vybarvená kypovým barvivem (S/5570 C/45551 khaki) (produkt společnosti Miliken, Blacksburg, South Carolina). Bavlněnou látkou, použitou k úpravě oděvů, je 100% bavlněný kepr Excalibur, styl WHTW, vybarvený kypovým barvivem (9119 khaki) (produkt společnosti Mt. Vernon Mill, Trion, Georgia). Kraftový papír (74 g/m²) je produkt společnosti Georgia Pacific. Poly(maleinová kyselina) (PMA) a termopolymer maleinové kyseliny, ethylakrylátu a vinylacetátu (molový poměr 5:1:1) (TPMA) je produkt společnosti FMC a je ve formě vodných roztoků s obsahem přibližně 50 % pevných látek s číselnou molekulovou hmotností přibližně 800 až 1000 nebo přibližně 1200 až 1500. Karboxylová koncentrace roztoku TPMA se určuje kyselina-zásada. Podle zjištění obsahuje TPMA 5,56 mmol karboxylu na gram při 34,7% koncentraci aktivních složek (objem/objem). Jmenný seznam reakčních látek se jmény výrobců je v tabulce I.



Tabulka I

Jména reakčních činidel a jména výrobců

Jméno	Popis	Výrobce
termpolymer maleinové kyseliny (TPMA)	ko-zesíťovací činidlo	FMC Corporation
citronová kyselina (CA)	ko-zesíťovací činidlo	ADM
1,2,3,4-butan-tetrakarboxylová kyselina BTCA	zesíťovací činidlo	Aldrich (Milwaukee, Wisconsin)
Permafresh EFC	pre-katalyzovaný systém trvalé žehlivé úpravy DMDHEU	Sequa (Chester, South Carolina)
$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	katalyzátor	Occidental Chemical
Discores LFR	samočinně katalyzující systém trvalé žehlivé úpravy DMDHEU	Callaway Chemical (Columbus, Georgia)
Mykon HD	zvláčňovadlo poethylenové látky vysoké hustoty	Sequa Chemicals (Chester, South Carolina)
Discosoft NIP	zvláčňovadlo poethylenové látky vysoké hustoty	Callaway Chemical (Columbus, Georgia)
Protosil NYS	zvláčňovadlo na bázi silikonu	Sybron (Wellford, South Carolina)
Discosoft WRS	zvláčňovadlo na bázi silikonu	Callaway Chemical (Columbus, Georgia)
Wet 16	smáčedlo	Sequa Chemicals (Chester, South Carolina)
Callaterge CNN	smáčedlo Georgia	Callaway Chemical (Columbus, Georgia)
glycerin	zvláčňovadlo	Aldrich (Milwaukee, Wisconsin)
$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	nastavovač PH	Aldrich (Milwaukee, Wisconsin)



Zpracování textilií

Úprava před vytvrzením

Bavlněné látky se napřed impregnují v upravující lázni obsahující zesíťovací činidla, katalyzátor, smáčedlo a zvláčňovadlo. K nastavení hodnoty pH se použije trinatriumfosfát. Vzorek impregnované tkaniny se vylisuje ve ždímacích válečcích Cromax laboratory padder použitím známého procesu dvojího napouštění a dvojího odmačknutí ("two-dips, two-nips"). Impregnovaná látka zadržuje 70 až 77 % vlhkosti. Látka se suší 5 minut při teplotě 85 °C a nakonec se vytvrdí ve vytvrzovací peci Mathis.

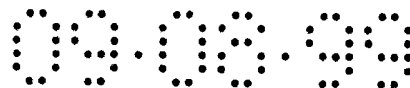
Zpracovaná bavlněná textilie se vytvrzuje 3 hodiny při teplotě 185 °C, pokud není uvedeno jinak.

Konečná úprava oděvu

Bavlněná látka se nastříhne a ušijí se z ní kalhotové nohavice 762x228,6 mm. Přibližně 6,8 kg oděvů se vloží do stroje Unimac naplněného upravovacím roztokem. Stroj se nechá běžet 8 minut, pak se roztok 1 minutu vypouští. Upravený oděv se 37 sekund extrahuje k uchování přibližně 70 % přijaté lázně. Oděv se suší v bubnu v komerčním sušiči Huebsch pro 22,68 kg po dobu 12 minut k dosažení přibližně 13% obsahu přijaté lázně. Oděv se žehlí v profesionálním parním lisu s použitím dlouhého cyklu. Oděv se nakonec vytvrdí ve vytvrzovací peci Despath model LT2-12 při udané teplotě.

Zpracování papíru

Papír se napřed rozstříhá na čtverce 25 cm x 25 cm. Každý čtverec se napustí roztokem obsahujícím kyselinu a katalyzátor (hypofosfit sodný) ve hmotnostním poměru kyseliny ke katalyzá-



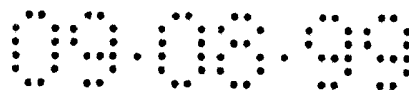
toru 2:1. Napuštěný papír se vylisuje mezi dvěma odmačkávacími válečky při tlaku 276 kPa k odstranění nadbytku roztoku a vysuší se v bubnovém sušiči při teplotě 80 °C k zabránění svínování. Takto upravené čtverce se vytvrzují v peci s nuceným oběhem, kropí se 12 minut vodou k odstranění nezreagované kyseliny a katalyzátoru a nakonec se vysuší při teplotě 80 °C.

Vyhodnocení užitkových vlastností textilie

Kondiciovaný úhel zotavení po zmačkání ("wrinkle recovery angle" = WRA), trvanlivost záhybů ("durable press" = DP), pevnost v tahu, pevnost v natržení a pevnost v ohybu a odolnost proti oděru bavlněných látek s konečnou úpravou se vyhodnocuje následujícími standardními způsoby: WRA: AATCC Test Method 66-1990; DP: AATCC Test Method 124-1992; pevnost v tahu: ASTM Test Methods D5035-90; pevnost v natržení ASTM Test Method D1424-83; odolnost proti oděru: ASTM Test Method D3885-92. Všechny vlastnosti textilie se vyhodnotí po jednom cyklu praní a sušení v domácnosti ("home laundering washing/drying" = HLWD). Užitkové vlastnosti upravené textilie se vyhodnocují také po různém počtu cyklů praní a sušení v domácnosti. Domácí cyklus praní a sušení se provádí podle AATC standard method 124-1992.

Vyhodnocení užitkových vlastností papíru

Zkouška pevnosti v tahu za sucha, pevnosti v tahu za mokra, tuhost za mokra a trvalost přehybů (MID tester) papíru se vyhodnocuje následujícími normalizovanými způsoby TAPPI: T404 om-87, T456 Om-87, T489 om-86 a T511 om-88. Shora popsané mechanické vlastnosti se měří ve směru papírenského stroje. Stálost rozměrů (DS) se měří v příčném směru papírenského stroje. Proužek papíru 1,5 cm x 10 cm se nechá 24 hodin při 50% relativní vlhkosti a pak se měří délka proužku. Proužek se napouští vodou po dobu 24 hodin a pak se měří jeho délka. Lineární změna délky (L) se vypočte jako rozdíl délky pásku před napuštěním a po něm. Rozměrová stálost se vypočte podle následujícího



vzorče:

$$DS = [(Lu - Lt / Lu] \times 100 \%$$

kde znamená Lu a Lt lineární změny délky proužku papíru nezpracovaného a zpracovaného roztokem kyselin. K získání střední hodnoty DS jednoho vzorku papíru se použije 10 zkušebních papírových proužků.

Vlastnosti trvalých záhybů dosažených novou úpravou: úprava před vytvrzením

Formulace upravovací lázně s různým poměrem terpolymeru maleinové kyseliny ke kyselině citronové jsou uvedeny v tabulce II. Každý z upravovacích roztoků má koncentraci přibližně ekvivalentní k 8 % CA. Karboxylová koncentrace TPMA se stanoví titrací kyselina-zásada. Bavlněná látka se zpracuje upravovacími roztoky obsahujícími 4 % NaH_2PO_2 .

Užitkové vlastnosti látek upravených roztoky z tabulky II je v tabulce III. Údaje naznačují, že upravovací lázeň s 1:4,5 TPMA/CA karboxylovým molovým poměrem (hmotnostně 17/83) poskytuje nejvyšší WRA stejně jako dobré podržení pevnosti.

Tabulka II

Roztoky pro úpravu textilií

Vzorek	TPMA/CA (COOH molový poměr)	CA karboxyl mol %	CA hmotnostní procento (%)
A1	1:0	0	0
A2	1:0,5	33	34
A3	1:1	50	51
A4	1:2	67	68
A5	1:3	75	76
A6	1:3,5	78	79
A7	1:4	80	81
A8	1:4,5	82	83
A9	1:5	83	84
A10	0:1	100	100

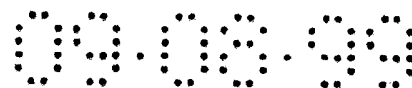


Tabulka III

WRA, uchování pevnosti v natržení a uchování pevnosti v tahu

barvených bavlněných látek

Vzorek	TPMA/CA molvý poměr COOH	WRA (stupeň) (W + F)	Pevnost v natržení		Pevnost v tahu	
			(%)		(%)	
			W	F	W	F
A1	1:0	243	59	46	76	56
A2	1:1	255	57	43	70	49
A3	1:2	247	58	44	66	44
A4	1:3	157	56	43	65	44
A5	1:3,5	259	56	42	66	46
A6	1:4	257	56	42	64	47
A7	1:4,5	261	56	43	67	48
A8	1:5	253	56	44	64	46
A9	0:1	258	57	43	66	43
kontrola	-	162	100	100	100	100



Porovnání TPMA/CA s BTCA a s DMDHEU bez zvláčňovadel

Porovnání nového systému trvalé žehlivé úpravy s BTCA a DMDHEU je uvedeno v tabulce IV. Jak z tabulky IV vyplývá, poskytuje TPMA lepší WRA a pevnost látky než DMDHEU a porovnatelnou WRA a pevnost látky než BTCA.

Tabulka IV

Formulace upravovacích lázní a účinnosti úpravy bavlněných látek s jinými upravovacími systémy

Vzorek	Upravovací systém	Celková koncentrace (% owf)	Koncentrace katalyzátoru (% owf)	Teplota vytvrzování °C	Doba vytvrzování (min)	WRA (W+F) stupeň	Uchování pevnosti v na-tržení (%)		Uchování pevnosti v tahu (%)	
							W	F	W	F
B1	TPMA/CA (pH 2.11) ^A	8,0	4,0	185	3,0	264	52	41	68	42
B2	TPMA/CA (pH=2.45) ^A	8,0	4,0	185	3,0	262	51	42	66	50
B3	BTCA	6,2	4,0	180	1,5	262	60	47	63	44
B4	DMDHEU	8,0	samo katalyz.	170	3,0	234	36	31	43	31

A: Formulace TPMA/CA uchovávají molový poměr 1:4,5 TPMA k CA karboxylu. H_3PO_4 byla použita k nastavení hodnoty pH roztoků TPMA/CA na 2,45. Na_2HPO_4 bylo použito jako katalyzátoru pro TPMA/CA i BTCA.

B: Pro systém DMDHEU bylo použito systému Permafresh EFC (samočinně katalyzující trvalé žehlivé úpravy).

Vliv přísady zvláčňovadel textilií

Užitkové vlastnosti bavlněné látky zpracované systémem TPMA/CA jsou porovnán s užitkovými vlastnostmi bavlněné látky



zpracované systémem DMDHEU v přítomnosti zvláčňovadla textilií a smáčedla. Hodnota pH systému TPMA/CA je upravena trinátrium-fosfátem ze 2,4 na 2,7. Formulace úprav pro systémy TPMA/CA a BTCA a pro systém DMDHEU jsou shrnuty v tabulce V.

Tabulka V

Formulace systémů TPMA/CA, BTCA a DMDHEU

Formulace	Složka	Koncentrace
TPMA/CA (pH 2,4)	TPMA (100%)	2,0
	CA	9,4
	NaH ₂ PO ₂ · H ₂ O	6,8
	Na ₃ PO ₄ · 12H ₂ O	1,5
	Mykon HD	3,0
	Wet 16	0,2
TPMA/CA (pH 2,7)	TPMA (100%)	2,0
	CA	9,4
	NaH ₂ PO ₂ · H ₂ O	6,8
	Na ₃ PO ₄ · 12H ₂ O	3,0
	Mykon HD	3,0
	Wet 16	0,2
(BTCA)	BTCA	8,6
	NaH ₂ PO ₂ · H ₂ O	6,8
	Mykon HD	3,0
	Wet 16	0,2
DMDHEU	Permafresh EFC	11,4
	Mykon HD	3,0
	Protosil NYS	3,0
	Wet 16	0,2
	Voda	82,4

Vytvrzovací teplota, doba vytvrzování, poměr WRA, DP, uchování pevnosti v tahu a uchování pevnosti v natržení bavlněné látky upravené různými systémy jsou obsaženy v tabulce VI. Jak patrně, mají dva textilní vzorky, upravené formulací TPMA/CA, s hodnotou pH 2,4 a 2,7 významně vyšší zatřídění WRA a DP, než vzorky upravené systémem DMDHEU, zatímco pevnost v tahu a pevnost v natržení látky upravené systémem TPMA/CA jsou porovnatelné s pevnostmi látek upravených systémem DMDHEU. Úprava systémem TPMA/CA s hodnotou pH 2,7 poskytuje vyšší pev-

nost v tahu a pevnost v natržení než tatáž úprava s hodnotou pH 2,4. Odolnost proti oděru ohybem látky upravené systémem TPMA/CA (pH=2,7) je porovnatelná s odolností proti oděru látky upravené systémem DMDHEU.

Uchování pevnosti v tahu a uchování pevnosti v natržení a odolnosti proti oděru ohybem upravené bavlněné látky po 30 cyklech domácího praní/sušení (HLWD) je uvedeno v tabulce VII. Jak patrně, vykazují textilie, upravené oběma formulacemi TPMA/CA po 30 cyklech HLWD lepší pevnost v tahu, pevnost v natržení a odolnost proti oděru ohybem než obě BTCA a DMDHEU.

Tabulka VI

Kondicionovaný úhel zotavení po značkání (WRA), uchování pevnosti v tahu, pevnost vůči v natržení a odolnost proti oděru ohybem bavlněných látek s konečnou úpravou různými systémy v přítomnosti zvláčňovadel před praním

Vzorek	Upravovací systém	Teplota vytvrzování °C	Doba vytvrzování (min)	WRA (W+F) stupeň	DP zatížení dění	Uchování pevnosti v natržení (%)		Uchování pevnosti v tahu (%)		Odolnost proti oděru ohybem	
						W	F	W	F	W	F
C1	TPMA/CA (pH=2,4)	185	3,0	285	4,1	93	75	65	44	176	750
C2	TPMA/CA (pH=2,7)	185	3,0	283	4,1	97	83	62	46	228	880
C3	BTCA	180	2,0	303	4,2	99	74	62	43	174	680
C4	DMDHEU	170	3,0	261	3,6	100	77	53	43	226	824
Kontrola	-	185	3,0	176	1,0	100	100	100	100	338	1317



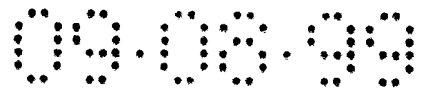
Tabulka VII

Uchování pevnosti v tahu a uchování pevnosti v natržení a odolnost proti oděru ohybem upravené bavlněné látky po 30 cyklech domácího praní/sušení (HLWD)

Vzorek	Upravovací systém	Uchování pevnosti v natržení (%)		Uchování pevnosti v tahu (%)		Odolnost proti oděru ohybem	
		W	F	W	F	W	F
C1	TPMA/CA (pH=2,4)	73	70	63	52	221	1082
C2	TPMA/CA (pH=2,7)	75	71	64	55	343	1119
C3	BTCA	64	59	64	49	195	923
C4	DMDHEU	56	55	54	49	229	820

Prací životnost upravených bavlněných látek

V tabulkách VIII a IX je shrnuta prací životnost bavlněných látek upravených různými upravovacími systémy. Po 30 cyklech praní/sušení je WRA látky upravené systémem TPMA/CA stále o 20 stupňů vyšší než u látek upravených systémem DMDHEU (tabulka VIII). Vzhledová hladkost látky upravené systémem TPMA/CA je také vyšší než u látek upravených systémem DMDHEU po procesu praní/sušení (tabulka IX). Hodnoty ukazují, že látky upravené systémem TPMA/CA vykazují uspokojivou životnost při domácím praní a udržují si vyšší účinnost DP a mechanickou pevnost než látky upravené systémem DMDHEU po 30 cyklech HLWD.



Tabulka VIII

WRA bavlněných látek zpracovaných různými upravovacími systémy během 30 cyklů HLWD

Vzorek	Upravovací systém	Počet cyklů HLWD				
		0	5	10	20	30
C1	TPMA/CA (pH= 2,4)	285	276	263	255	250
C2	TPMA/CA (pH= 2,7)	283	267	250	249	247
C3	BTCA	303	281	266	262	262
C4	DMDHEU	261	245	247	226	226

Tabulka IX

Zatřídění DP bavlněných látek zpracovaných různými upravovacími systémy během 30 cyklů HLWD

Vzorek	Upravovací systém	Počet cyklů HLWD				
		0	5	10	20	30
C1	TPMA/CA (pH= 2,4)	4,1	3,9	3,7	3,4	3,4
C2	TPMA/CA (pH= 2,7)	4,1	3,6	3,4	3,3	3,2
C3	BTCA	4,2	3,8	3,7	3,6	3,5
C4	DMDHEU	3,6	3,1	3,1	3,0	3

Účinnost upravených bavlněných látek: oděvy

Formulace systému TPMA/CA a systému DMDHEU použitých k úpravě oděvů jsou obsaženy v tabulce X.

Porovnání mezi účinností bavlněných kalhotových nohavic zpracovaných systémem TPMA/CA a úpravou oděvu zpracovaného

systemem DMDHEU je shrnuto v tabulce XI. Je zřejmé, že zpracování oděvu systemem TPMA/CA má jak vyšší odolnost proti mačkání a lepší mechanické vlastnosti (pevnost v tahu, pevnost v natržení a odolnost proti oděru ohybem) než oděvu zpracovaného běžným upravovacím systemem na bázi DMDHEU.

Tabulka X

Formulace systémů TPMA/CA a DMDHEU použitých pro úpravu oděvů

System úpravy	Složky	Koncentrace % lázně (hmotnostní)
TPMA/CA (pH 2,4)	TPMA (100%)	2,0
	CA	9,4
	NaH ₂ PO ₂ · H ₂ O	6,8
	Na ₃ PO ₄ · 12H ₂ O	1,5
	Mykon HD	~ 3,0
	Discosoft WRS	4,0
	Wet 16	0,2
TPMA/CA (pH 2,7)	TPMA (100%)	2,0
	CA	9,4
	NaH ₂ PO ₂ · H ₂ O	6,8
	Na ₃ PO ₄ · 12H ₂ O	~ 3,0
	Mykon HD	3,0
	Discosoft WRS	4,0
	Wet 16	0,2
DMDHEU	Discores LFR	12,0
	Discosoft NIP	3,0
	Discosoft WRS	4,0
	Callaterge CNN	0,1

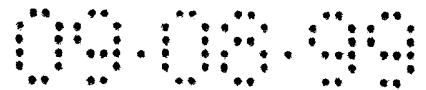
Tabulka XI

Porovnání účinnosti zpracování oděvů různými upravovacími systémy

Upravovací systém	Teplota vytvrzení (°C)	Doba vytvrzení (min)	Kondicionovaný úhel zotavení po zmačkání (W+F, stupeň)		Uchování pevnosti v tahu %		Uchování tržné pevnost %		Odolnost proti oděru ohybem	
			před praním	po 10 cyklech HLWD	W	F	W	F	W	F
TPMA/CA (pH=2,4)	165	8	327	290	54	39	78	76	110	677
TPMA/CA (pH =2,7)	165	8	322	291	53	47	83	83	146	795
	165	10	327	287	59	42	84	84	107	598
	170	6	330	282	57	41	74	79	120	736
DMDHEU	160	8	290	274	38	32	57	53	102	443
Kontrola	-	-	198	-	100	100	100	100	309	467

Časová účinnost zpracovaného papíru ze sulfátové celulózy

Papír ze sulfátové celulózy se zpracuje roztokem obsahujícím citronovou kyselinu (CA) a poly(maleinovou) kyselinu (PMA) v různých poměrech s celkovou koncentrací 6 % a katalyzátor. Vzorčky zpracovaného papíru se vytvrzují dvě minuty při teplotě 170 °C. Pevnost v tahu v suchém stavu (D), pevnost v tahu v mokrém stavu (W) a procento uchování pevnosti v tahu v mokrém stavu ($[W/D] \times 100$) papíru ze sulfátové celulózy zpracovaného roztoky s různým poměrem CA:PMA jsou uvedeny v tabulce XII. Zpracování papíru má jen malý vliv na pevnost papíru za sucha. Avšak pevnost zpracovaného papíru za mokra byla významně zvýšena. Kombinováním CA s PMA se účinnost zpracovaného papíru zlepšuje. Obsahuje-li roztok kyselin 20 % PMA, zvyšuje se uchování pevnosti z 51,2 % na 63,1 %. Další zvyšování procenta PMA ve směsi kyselin má méně výrazný vliv na vlastnosti zpracovaného papíru. Bylo zjištěno, že u zpracovaného papíru



trvanlivost v ohybu klesá.

Tabulka XII

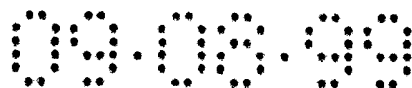
Pevnost v tahu v suchém stavu (D), pevnost v tahu v mokrém stavu (W), trvanlivost v ohybu a procento uchování pevnosti v tahu v mokrém stavu ($[W/D] \times 100$) papíru ze sulfátové celulózy zpracovaného roztoky s různým poměrem CA:PMA a vytvrzovaného dvě minuty při teplotě 170 °C

Poměr CA:PMA (hmotnostní)	Kontrola*	1:0	4:1	2:1	1:1	1:2	1:4	0:1
% PMA v celk. kyselině (hmota)	-	0	20	33	50	67	75	100
Pevnost za sucha (kg)	7,53	7,66	7,24	7,35	7,25	7,59	7,65	7,79
Pevnost za mokra (kg)	0,67	3,92	4,57	5,07	5,19	5,55	5,75	5,99
W/D (%)	13,8	51,2	63,1	69,0	71,6	73,1	75,2	76,9
Trvanlivost přehybu	327	31	16	8	7	6	6	6

* Kontrolní vzorek byl zpracován vodou a vytvrzen při stejné teplotě.

Vliv celkové koncentrace kyseliny

Vzorky papíru ze sulfátové celulózy se zpracují roztoky obsahujícími kombinaci PMA a CA s poměrem CA:PMA = 4:1 a s katalyzátorem. Celkový rozsah koncentrace kyselin je hmotnostně 0,5 až 8,0 %. Vzorky zpracovaného papíru se vytvrzují dvě mi-



nuty při teplotě 170 °C. Pevnost v tahu za sucha, pevnost v tahu za mokra, percentuelní uchování pevnosti za mokra, rozměrová stálost a trvanlivost v ohybu jsou uvedeny v tabulce XI. Z tabulky XI je zřejmé, že nárůst celkového obsahu kyselin způsobuje významné zlepšení pevnosti za mokra, uchování pevnosti za mokra a rozměrové stálosti zpracovaného papíru. Zlepšení užitkových vlastností papíru za mokra je doprovázeno podstatným snížením trvanlivosti v ohybu, obzvláště při velké přísadě kyseliny. Středního zlepšení pevnosti za mokra lze dosáhnout bez významného poklesu trvanlivosti v ohybu nízkým množstvím přidané kyseliny, jak je tomu u papíru zpracovaného roztokem s 2% celkovou koncentrací kyselin (tabulka XIII).

Tabulka XIII

Vlastnost papíru	Celková koncentrace kyseliny (hm.%)						
	0,0	0,5	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0
Pevnost za sucha (kg)	7,53	7,18	7,08	7,34	7,61	7,24	7,62
Pevnost za mokra (kg)	1,04	1,48	1,62	2,56	3,68	4,57	5,10
W/D %	13,8	20,6	22,9	34,9	48,4	63,1	66,9
Rozměrová stálost (%)	9,1	12,8	20,5	31,8	43,0	50,2	58,7
Trvanlivost přehybu	327	319	285	172	36	19	7

* Všechny roztoky mají poměr CA:PMA = 4:1 a obsahují katalyzátor.

Vliv zvláčňovadel

Trvanlivost v ohybu zpracovaného papíru může být zlepšena přísadou zvláčňovadla, například glycerinu, do kyselinového

roztoku. V tabulce XIV jsou uvedeny pevnost v tahu za sucha, pevnost v tahu za mokra, procentuelní uchování pevnosti za mokra, rozměrová stálost a trvanlivost v ohybu papíru zpracovaného roztoky CA/PMA s glycerinem a bez něho. Jak patrně, snižuje použití glycerinu mírně pevnost za mokra, avšak významně zlepšuje trvanlivost v ohybu zpracovaného papíru.

Tabulka XIV

Koncentrace glycerinu (hmatn.%)	Pevnost za sucha (kg)	Pevnost za mokra (kg)	W/D (%)	Trvanlivost přehybu	Rozměrová stálost
0,0	7,41	5,48	74,0	6	71,7
20,0	6,88	3,31	48,1	205	41,3

* Oba roztoky obsahují stejnou celkovou koncentraci kyselin 6% a stejný poměr CA:PMA = 2:1

Průmyslová využitelnost

Zesíťovací činidla na bázi polykarboxylové kyseliny pro konečnou úpravu materiálů na bázi celulózy, jako textilií a papíru.

PETR KALENSKÝ
ATTORNEY AT LAW

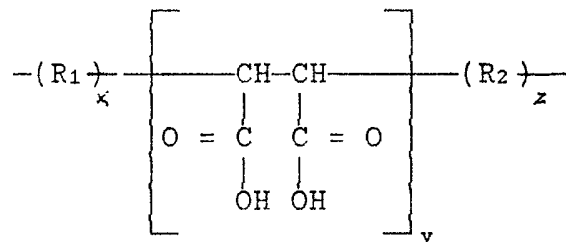


SPOLEČNÁ ADVOKÁTNÍ KANCELÁŘ
VŠETEČKA ZELENÝ ŠVORČÍK KALENSKÝ
A PARTNEŘI
120 00 Praha 2, Hájkova 2
Česká republika

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Zesítěný celulózový materiál, v y z n a č u j í c í s e t í m, že celulózové hydroxylové skupiny jsou esterifikovány karboxylovými skupinami reakčního produktu (A) alespoň jednoho polymeru ethylenicky nenasycených monomerů polykarboxylové kyseliny nebo jejich solí, přičemž monomery mají alespoň jednu dikarboxylovou skupinu a karboxylové skupiny jsou vázány na sousední atomy uhlíku, a (B) alespoň jedné nasycené α -hydroxy-polykarboxylové kyseliny nebo jejich solí, přičemž alespoň dvě karboxylové skupiny jsou vázány na sousední atomy uhlíku.

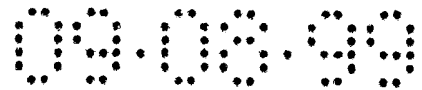
2. Celulózový materiál podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že polymer (A) monomeru ethylenicky nenasycené polykarboxylové kyseliny má obecný vzorec:



kde znamenají R_1 a R_2 na sobě nezávisle atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 5 atomy uhlíku, popřípadě substituovanou, nebo arylovou skupinu, x a z kladná reálná čísla nebo 0 a y kladné reálné číslo, přičemž $x + y + z = 1$.

3. Celulózový materiál podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že y je 1.

4. Celulózový materiál podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že znamená R_1 zbytek akrylové kyseliny nebo jejího estru a R_2 zbytek alespoň jednoho vinylového monomeru jiného než je akrylová kyselina nebo její ester a y 0,5 až 0,9.



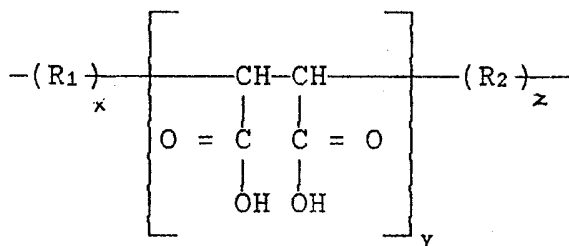
5. Celulózový materiál podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že alespoň jedna α -hydroxypolykarboxylová kyselina (B) je volena ze souboru zahrnujícího kyseliny citronovou, maleinovou a tartrátmono-jantarovou kyselinu.
6. Celulózový materiál podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že hmotnostní poměr polymerů (A) ethylenicky nenasycených monomerů polykarboxylové kyseliny k α -hydroxypolykarboxylovým kyselinám (B) je 1:0,1 až 1:20.
7. Celulózový materiál podle nároku 1 až 6, v y z n a č u j í c í s e t í m, že polymerem (A) je hydrolyzovaný kopolymer anhydridu maleinové kyseliny nebo hydrolyzovaný kopolymer anhydridu maleinové kyseliny, vinylacetátu a ethylakrylátu a α -hydroxypolykarboxylovou kyselinou (B) je kyselina citronová nebo její sůl.
8. Prostředek ke zpracování vláknitého celulózového materiálu, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje (A) alespoň jeden polymer ethylenicky nenasycených monomerů polykarboxylové kyseliny nebo jejích solí, přičemž monomery mají alespoň jednu dikarboxylovou skupinu a karboxylové skupiny jsou vázány na sousední atomy uhlíku, a (B) alespoň jednu nasycenou α -hydroxypolykarboxylovou kyselinu nebo její soli, přičemž alespoň dvě karboxylové skupiny jsou vázány na sousední atomy uhlíku a popřípadě (C) alespoň jeden vytvrzovací katalyzátor.
9. Prostředek podle nároku 8, v y z n a č u j í c í s e t í m, že polymery (A) a α -hydroxypolykarboxylové kyseliny (B) jsou promíseny a tvoří suchou směs.
10. Prostředek podle nároku 8, v y z n a č u j í c í s e t í m, že polymery (A) a α -hydroxypolykarboxylové kyseliny (B) jsou dispergovány ve vodném prostředí.



11. Prostředek podle nároku 8, v y z n a č u j í c í s e t í m, že dále obsahuje alespoň jeden vytvrzovací katalyzátor.

12. Prostředek podle nároku 11, v y z n a č u j í c í s e t í m, že alespoň jeden vytvrzovací katalyzátor se volí ze souboru zahrnujícího hypofosfity alkalických kovů, fosfity alkalických kovů, polyfosfáty alkalických kovů, dihydrogenfosfáty alkalických kovů, hydrogenfosfáty alkalických kovů, fosfáty alkalických kovů a jejich směsi.

13. Prostředek podle nároku 8, v y z n a č u j í c í s e t í m, že polymery (A) monomerů ethylenicky nenasycených polykarboxylových kyselin mají obecný vzorec

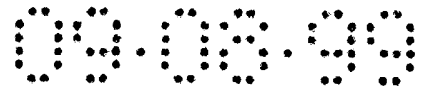


kde znamenají R₁ a R₂ na sobě nezávisle atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 5 atomy uhlíku, popřípadě substituovanou, nebo arylovou skupinu, x a z kladná reálná čísla nebo 0 a y kladné reálné číslo, přičemž x + y + z = 1.

14. Prostředek podle nároku 13, v y z n a č u j í c í s e t í m, že y je 1.

15. Prostředek podle nároku 13, v y z n a č u j í c í s e s e t í m, že znamená R₁ zbytek akrylové kyseliny nebo jejího estru a R₂ zbytek alespoň jednoho vinylového monomeru jiného než je akrylová kyselina nebo její ester a y 0,5 až 0,9.

16. Prostředek podle nároku 8, v y z n a č u j í c í s e s e t í m, že alespoň jedna α-hydroxypolykarboxylová kyselina (B) je volena ze souboru zahrnujícího kyselinu citronovou,



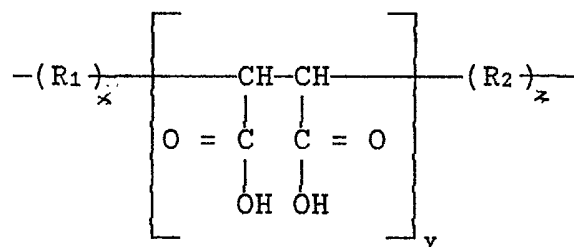
maleinovou a tartrátmono-jantarovou kyselinu.

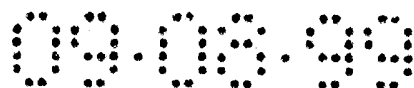
17. Prostředek podle nároku 8, v y z n a č u j í c í s e t í m , že hmotnostní poměr polymerů (A) ethylenicky nenasycených monomerů polykarboxylové kyseliny k α -hydroxypolykarboxylovým kyselinám (B) je 1:0,1 až 1:20.

18. Celulózový materiál podle nároku 8 až 17, v y z n a č u j í c í s e t í m , že polymerem (A) je hydrolyzovaný kopolymer anhydridu maleinové kyseliny nebo hydrolyzovaný kopolymer anhydridu maleinové kyseliny, vinylacetátu a ethylakrylátu a α -hydroxypolykarboxylovou kyselinou (B) je kyselina citronová nebo její sůl.

19. Způsob zpracování celulózové tkaniny, v y z n a č u j í c í s e t í m , se uvádí do styku celulózový materiál s prostředkem obsahujícím (A) alespoň jeden polymer ethylenicky nenasycených monomerů polykarboxylové kyseliny nebo jejích solí, přičemž monomery mají alespoň jednu dikarboxylovou skupinu a karboxylové skupiny jsou vázány na sousední atomy uhlíku, (B) alespoň jednu nasycenou α -hydroxypolykarboxylovou kyselinu nebo její soli a (C) alespoň jeden vytvrzovací katalyzátor a materiál se zahřívá k dosažení esterifikace a zesítní hydroxylových skupin celulózového materiálu na karboxylové skupiny v materiálu.

20. Způsob podle nároku 19, v y z n a č u j í c í s e t í m , že polymery (A) ethylenicky nenasycených monomerů polykarboxylové kyseliny mají obecný vzorec





kde znamenají R_1 a R_2 na sobě nezávisle atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 5 atomy uhlíku, popřípadě substituovanou, nebo arylovou skupinu, x a z kladná reálná čísla nebo 0 a y kladné reálné číslo, přičemž $x + y + z = 1$.

21. Způsob podle nároku 20, v y z n a č u j í c í s e t í m , že y je 1.

22. Způsob podle nároku 20, v y z n a č u j í c í s e s e t í m , že znamená R_1 zbytek akrylové kyseliny nebo jejího estru a R_2 zbytek alespoň jednoho vinylového monomeru jiného než je akrylová kyselina nebo její ester a y 0,5 až 0,9.

23. Způsob podle nároku 19, v y z n a č u j í c í s e s e t í m , že alespoň jedna α -hydroxypolykarboxylová kyselina (B) je volena ze souboru zahrnujícího kyseliny citronovou, maleinovou a tartrátmonojantarovou kyseliny.

24. Způsob podle nároku 19, v y z n a č u j í c í s e t í m , že alespoň jeden vytvrzovací katalyzátor (C) se volí ze souboru zahrnujícího hypofosfity alkalických kovů, fosfity alkalických kovů, polyfosfáty alkalických kovů, dihydrogenfosfáty alkalických kovů a jejich směsi.

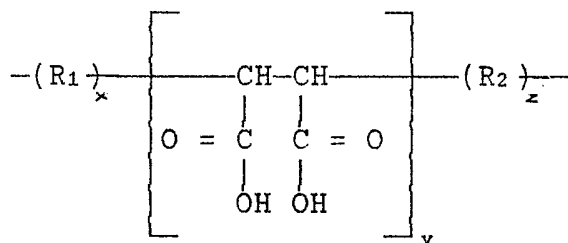
25. Způsob podle nároku 19, v y z n a č u j í c í s e t í m , že hmotnostní poměr (A) polymerů ethylenicky nenasyčených monomerů polykarboxylové kyseliny k (B) α -hydroxypolykarboxylovým kyselinám je 1:0,1 až 1:20.

26. Způsob podle nároku 19 až 25, v y z n a č u j í c í s e t í m , že polymerem (A) je hydrolyzovaný kopolymer anhydridu maleinové kyseliny nebo hydrolyzovaný kopolymer anhydridu maleinové kyseliny, vinylacetátu a ethylakrylátu a α -hydroxypolykarboxylovou kyselinou (B) je kyselina citronová nebo její sůl.



27. Zesítná celulozová textilie v y z n a č u j í c í s e t í m, že je připravitelná způsobem, při kterém se uvádí do styku celulózový vláknitý materiál s prostředkem obsahujícím (A) alespoň jeden polymer ethylenicky nenasycených monomerů polykarboxylové kyseliny nebo jejích solí, přičemž monomery mají alespoň jednu dikarboxylovou skupinu a karboxylové skupiny jsou vázány na sousední atomy uhlíku, (B) alespoň jednu nasyčenou α -hydroxypolykarboxylovou kyselinu nebo její soli a (C) alespoň jeden vytvrzovací katalyzátor a materiál se zahřívá k dosažení esterifikace a zesítní hydroxylových skupin celulózového materiálu na karboxylové skupiny v materiálu.

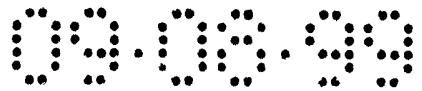
28. Zesítná celulozová textilie podle nároku 27, v y z n a č u j í c í s e t í m, že polymery (A) ethylenicky nenasycených monomerů polykarboxylové kyseliny mají obecný vzorec



kde znamenají R_1 a R_2 na sobě nezávisle atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 5 atomy uhlíku, popřípadě substituovanou, nebo arylovou skupinu, x a z kladná reálná čísla nebo 0 a y kladné reálné číslo, přičemž $x + y + z = 1$.

29. Zesítná celulozová textilie podle nároku 28, v y z n a č u j í c í s e t í m, že y je 1.

30. Zesítná celulozová textilie podle nároku 28, v y z n a č u j í c í s e t í m, že znamená R_1 zbytek akrylové kyseliny nebo jejího estru a R_2 zbytek alespoň jednoho vinylového monomeru jiného než je akrylová kyselina nebo její ester a y 0,5 až 0,9.



31. Zesítná celulozová textilie podle nároku 27, v y - z n a č u j í c í s e t í m, že alespoň jedna α -hydroxy-polykarboxylová kyselina (B) je volena ze souboru zahrnujícího kyselinu citronovou, maleinovou a tartrátmonojantarovou kyselinu.

32. Zesítná celulozová textilie podle nároku 27, v y - z n a č u j í c í s e t í m, že alespoň jeden vytvrzovací katalyzátor (C) se volí ze souboru zahrnujícího hypofosfity alkalických kovů, fosfity alkalických kovů, polyfosfáty alkalických kovů, dihydrogenfosfáty alkalických kovů a jejich směsi.

33. Zesítná celulozová textilie podle nároku 27, v y - z n a č u j í c í s e t í m, že hmotnostní poměr (A) polymerů ethylenicky nenasycených monomerů polykarboxylové kyseliny k (B) nasyceným α -hydroxypolykarboxylovým kyselinám je 1:0,1 až 1:20.

34. Zesítná celulozová textilie podle nároku 27 až 33, v y z n a č u j í c í s e t í m, že polymerem (A) je hydrolyzovaný kopolymer anhydridu maleinové kyseliny nebo hydrolyzovaný kopolymer anhydridu maleinové kyseliny, vinylacetátu a ethylakrylátu a α -hydroxypolykarboxylovou kyselinou (B) je kyselina citronová nebo její sůl.

PETR KALENSKÝ
ATTORNEY AT LAW

SPOLEČNÁ ADVOKÁTNÍ KANCELÁŘ
VŠETEČKA ZELENÝ ŠVORČIK KALENSKÝ
A PARTNEŘI
120 00 Praha 2, Hájkova 2
Česká republika