

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y

88197

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 12.12.74 (P. 176378)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.12.75

Opis patentowy opublikowano: 15.01.1979

MKP D06I 3/02

Int. Cl.² D06L 3/02

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Lidia Jackiewicz-Kozanecka, Feliks Lisiecki, Mirosław Rychliński,
Jerzy Miller, Jerzy Żołnierkiewicz

Uprawniony z patentu : Zakłady Przemysłu Bawełnianego
im. Stanisława Dubois, Łódź (Polska)

Sposób bielenia wyrobów z włókien z celulozy regenerowanej lub ich mieszanek z włóknami poliestrowymi

Przedmiotem wynalazku jest sposób bielenia wyrobów z włókien celulozowych regenerowanych i ich mieszanek z włóknami poliestrowymi metodą nadtlenkową, przy użyciu wody utlenionej jako środka bielącego, w obecności mieszaniny odpowiednich związków stabilizujących, w środowisku alkalicznym.

Znane są różne sposoby bielenia wodą utlenioną wyrobów z włókien celulozowych i ich mieszanek z włóknami poliestrowymi. Sposoby te przebiegają jako: ciągłe, półciągłe i okresowe na różnych urządzeniach. Metody ciągłe polegają na napawaniu tkaniny zimnym roztworem bielącym, odżęciu do odpowiedniej zawartości wilgotności i zapoczątkowaniu reakcji bielenia przez podgrzewanie parą do temperatury 80–90°C w odpowiednim zasobniku i następnym przejściu przez zasobnik fajkowy, w którym pozostawia się tkaninę na określony okres czasu od 1 do 4 godzin. Według tego schematu przebiega duża ilość różnych procesów a zwłaszcza metoda Du Pont rozpowszechniona od 1926 r., w której zastosowano ciągłe wyposażenie do bielenia składające się z zespołu urządzeń napawająco-odżymających, zasobników do podgrzewania parą i zasobników fajkowych do składowania tkaniny przez określony okres czasu, odpowiednio izolowanych i podgrzewanych. Według podobnych schematów pracuje się systemem Becco i Solvay'a. W sposobach tych tkanina jest bielona zarówno w paśmie jak i w szerokości.

Znany jest sposób ciągły bielenia z parownikiem ciśnieniowym, przez który tkaninę przeprowadza się szerokościowo na wałkach zwrotnych. W takim przypadku proces bielenia wodą utlenioną przebiega w ciągu skróconego okresu czasu od 0,5 do 3 minut, pod ciśnieniem 2–3 atmosfer, w temperaturze 128–143°C. Tok pracy jest tu następujący: napawanie tkaniny chemikaliami bielącymi, przebywanie w komorze reakcyjnej ogrzewanej parą i płukanie. Otrzymana według tej metody biel, wystarczy jedynie dla tkanin przeznaczonych do barwienia; w pozostałych przypadkach — do druku i wykończenia na biało i wymaganiach wysokiej bieli — stosuje się proces bielenia w ciągu przedłużonego okresu czasu od 2 do 3 godzin i więcej.

Do urządzeń półciągłych służących do bielenia wodą utlenioną należą: urządzenie Pad—Roll, urządzenie zimno-nawojowe i zasobniki kamionkowe szerokościowe i pasmowe. Przebieg pracy na urządzeniu Pad—Roll jest następujący: napawanie tkaniny roztworem wody utlenionej, odżzymanie i nawijanie na specjalne toki, podgrze-

wanie tkaniny do określonej temperatury około 100°C w specjalnej komorze reakcyjnej ogrzewanej parą, przebywanie w ogrzewanej komorze przez określony okres czasu około 4 godzin i na koniec płukanie. W przypadku metody zimno-nawojowej, włókienniczy wyrób po napojeniu i odżęciu nawija się na tokę i po owinieciu folią plastikową pozostawia się na przedłużony czas reakcji około 16 godzin, po czym proces kończy się płukaniem w pralnicy szerokościowej.

Znany jest sposób bielenia przez składowanie na zimno lub gorąco w zasobnikach kamionkowych szerokościowych, pracujących z basenami lub bez. W metodzie tej włókienniczy materiał po napojeniu bielącym roztworem i podgrzaniu, odkładany jest w zasobniku kamionkowym w szerokości na okres 10–30 minut, a następnie płukany. W przypadku zasobników kamionkowych pasmowych urządzenie bielące składa się z następujących elementów: pralnica, napawarka z wałami wyżymającymi na początku i na końcu, zasobnik do obróbki na gorąco i pralnice pasmowe. Po napojeniu w napawarce, materiał zostaje odżęty, po czym następuje podgrzewanie tkaniny parą w zasobnikach do obróbki na gorąco, a następnie składa się tkaninę w komorach reakcyjnych kamionkowych w ciągu 1–2,5 godzin i płucze w pralnicach pasmowych.

W okresowych metodach bielenia stosuje się urządzenia analogiczne jak w metodach półciągłych, a zwłaszcza urządzenia do pracy systemem zimno-nawojowym, względnie urządzenia do składowania tkaniny z jednoczesnym podgrzewaniem. Proces ten przebiega bardzo długo, na ogół od 16–24 godzin.

W znanych metodach bielenia wodą utlenioną proces przebiega w środowisku alkalicznym, przy użyciu jako stabilizatora krzemianów zawartych w szkło wodnym w kombinacji z magnezem. Taki skład bielących roztworów podyktowany jest tym, że obojętna cząsteczka niezdysocjowanej wody utlenionej nie działa bieląco na włókna celulozowe, ale wpływa na nie niszcząco co zachodzi w środowisku obojętnym i dopiero po zaktywizowaniu jej przez dodatek alkaliów, następuje dysocjacja, której równowaga przesunęła się na korzyść czynnika bielącego H_2O_2 . Jednak dla zagwarantowania wolnego od zakłóceń przebiegu bielenia stosowane są stabilizatory, a zwłaszcza szkło wodne, gdyż bez nich szybkość dysocjacji wody utlenionej w środowisku alkalicznym, a zwłaszcza w podwyższonej temperaturze jest tak duża, że doprowadza do znacznego uszkodzenia włókna przez wydzielający się aktywny i działający in statu nascendi tlen. Uszkodzeniu włókien sprzyja również obecność zawartych w twardej wodzie katalizatorów, którymi są jony metali ciężkich, jak np. miedzi, manganu, żelaza i molibdenu. Korzystne działanie szkła wodnego polega częściowo na tym, że obecne w roztworze bielącym wspomniane katalizatory są przeprowadzane w postać nieaktywną. Szkło wodne działa oprócz tego jako bufor, co dodatkowo prowadzi do dobrych wyników bielenia. Magnez jako czynnik stabilizujący działa nie tylko w postaci jonowej, lecz także trudno rozpuszczalnych związków, np. wodorotlenku magnezowego. Magnez stosowany jest najczęściej w postaci krzemianu magnezowego $MgSiO_3$, siarczanu magnezowego $MgSO_4$, lub chlorku magnezowego $MgCl_2$. Znane jest także stosowanie stabilizacji roztworów bielących wody utlenionej przy pomocy kationów cynku i wapnia. Z anionów stosowane są przede wszystkim jako stabilizatory jony krzemianowe, fosforanowe i cynianowe.

Znane są również i stosowane stabilizatory typu koloidalnych związków organicznych należące do grupy połączeń białkowych lub mydeł anionowych i kationowych, następnie takie substancje organiczne jak fenacetyna, fenol, kazeina, kleje i inne. W handlu znane są produkty na bazie sulfonowanych alkoholi tłuszczowych albo estrów kwasu fosforowego i pyrofosforowego i alkoholi tłuszczowych. Wymienione tu stabilizatory zarówno organiczne jak i nieorganiczne zawsze są stosowane z dużymi ilościami szkła wodnego. Nawet w znanej ciągłej metodzie szybkiego bielenia nadtlenkowego, tak zwanej metodzie PKS (Peroxid-Kontinue-Schnell-verfahren), dla stabilizacji roztworu bielącego wody utlenionej przy pH około 12 i w temperaturze 95°C, stosuje się kombinację szkła wodnego i organicznego stabilizatora. Posiada to tę ujemną stronę, że szkło wodne odkłada się w postaci krzemionki w urządzeniach napawających zakłócając normalny tok pracy, jak również odkłada się na powierzchni tkaniny, przez co jej chwyt staje się bardziej szorstki i twardy, co ma ujemny wpływ na dalsze operacje wykończalnicze jak np. barwienie, drapanie, a także utrudnia konfekcjonowanie. Szczególnie niekorzystne okazuje się szkło wodne przy bieleniu tkanin z włókien celulozowych w mieszkankach z włóknami poliestrowymi, ze względu na dużą wrażliwość włókien poliestrowych na wszelkiego rodzaju zanieczyszczenia znajdujące się na powierzchni włókien i utrudniające dalsze procesy wykończalnicze.

Dążenie do zastąpienia szkła wodnego przez inne stabilizatory przejawiało się nieomal od początku bielenia wodą utlenioną i doprowadziło do opracowania metody bezkrzemianowego bielenia w środowisku kwaśnym o pH w przedziale od 7,5–5,5. Zastosowano tutaj jako stabilizator i przenośnik tlenu organiczny związek na bazie lecytyny, przy czym jako urządzenia są stosowane wszystkie wyżej opisane systemy, jak również urządzenia ciśnieniowe. Warunkiem osiągnięcia dobrej bieli w tej metodzie jest intensywne wstępne wypranie tkaniny, celem dobrego jej spęcznienia podczas procesu bielenia. Metoda ta jednak nie może być stosowana do bielenia włókien z celulozy regenerowanej, ze względu na niebezpieczeństwo dużych spadków

wytrzymałościowych w kwaśnym środowisku reakcji, przy podwyższonej temperaturze, w szybkich sposobach bielenia.

Niespodziewanie stwierdzono, że jeżeli włókienniczy materiał z włókien z celulozy regenerowanej lub z mieszanek włókien z celulozy regenerowanej z włóknami poliestrowymi bieli się roztworem wody utlenionej o odpowiednim stężeniu w środowisku alkalicznym z dodatkiem mieszaniny stabilizującej w postaci soli magnezowej kwasu wielokarboksylowego, boranu magnezowego i anilidu kwasu octowego, albo produktu kondensacji formaldehydu i kwasu naftalenosulfonowego, boranu magnezowego i anilidu kwasu salicylowego, przy jednoczesnym zastosowaniu jako środka zwilżającego dwu-izooktylosulfobursztynianu-sodowego, w temperaturze 90–95°C, to wówczas osiąga się wysoki stopień bieli i dobrą wytrzymałość na rozciąganie w ciągu krótkiego czasu trwania procesu od 5–10 minut.

Sposób bielenia wyrobów włókienniczych według wynalazku polega na tym, że na włókienniczy wyrób działa się bielącym roztworem, o temperaturze 90–95°C, w czasie 5–10 minut, zawierającym 3,5–7 g/l wody utlenionej 100% 1–2 g/l ługu sodowego oraz 3,3–15,6 g/l mieszaniny związków stabilizujących oraz 1,5–3 g/l dwu-izooktylo-sulfobursztynianu-sodowego jako środka zwilżającego. Po bieleniu właściwym włókienniczy wyrób poddaje się działaniu obróbczego roztworu zawierającego 3–5 g/l soli glauberskiej kalcynowanej i 4–6 g/l heksametafosforanu sodowego. W następnej kolejności włókienniczy wyrób płucze się wodą o temperaturze 30°C i na zakończenie poddaje się działaniu neutralizującego roztworu wody z dodatkiem 0,5–1 g/l kwasu octowego. Jako mieszaninę związków stabilizujących bielący roztwór zawiera 10–15 g/l soli magnezowej kwasu wielokarboksylowego, 0,2–0,4 g/l boranu magnezowego i 0,1–0,2 g/l anilidu kwasu octowego albo 3–6 g/l produktu kondensacji formaldehydu i kwasu naftalenosulfonowego, 0,2–0,4 g/l boranu magnezowego i 0,1–0,2 g/l anilidu kwasu salicylowego. Proces bielenia prowadzi się w szerokościowej wieloprzedziałowej pralniicy zawierającej podwójny układ prowadzących wałków, lub w zespolone pasmowych pralnic. Bielącym roztworem obrabia się włókienniczy wyrób w początkowych i środkowych przedziałach pralniicy, natomiast w końcowych przedziałach pralniicy prowadzi się proces neutralizacji i płukania.

Sposób bielenia według wynalazku pozwala na osiągnięcie wysokiego stopnia bieli i zabezpiecza przed spadkiem wytrzymałości włókienniczego wyrobu, zapewnia uzyskanie przyjemnego i miękkiego chwyty, dobrej zwilżalności i hydrofilowości jak również dobrej przenikalności do włókien barwników i chemicznych środków apreterskich.

Sposób szybkiego bezkrzemianowego bielenia włókienniczych wyrobów z włókien z celulozy regenerowanej w mieszaninach z włóknami poliestrowymi w środowisku alkalicznym o pH = 9–10 według wynalazku, omówiony zostanie w przykładowym stosowaniu dla tkanin z zastosowaniem szerokościowej pralniicy 9 przedziałowej.

Surową tkaninę traktuje się bielącym roztworem w pierwszych sześciu przedziałach szerokościowej pralniicy o podwójnym układzie prowadzących wałków. Bielący roztwór zawiera: 5,5–7 g/l wody utlenionej 100%, 1–2 g/l wodorotlenku sodowego oraz mieszaninę stabilizujących związków takich jak: 10–15 g/l soli magnezowej kwasu wielokarboksylowego, 0,2–0,4 g/l boranu magnezowego, 0,1–0,2 g/l anilidu kwasu octowego, albo 3–6 g/l produktu kondensacji formaldehydu i kwasu naftalenosulfonowego, 0,2–0,4 g/l boranu magnezowego, 0,1–0,2 g/l anilidu kwasu salicylowego, oraz 1,5–3 g/l dwu-izooktylo-sulfobursztynianu sodowego jako środka zwilżającego. Temperatura roztworu bielącego wynosi 90–95°C, a szybkość przebiegu tkaniny i pojemność przedziałów pralniicy jest taka, że łączny czas przebywania w kąpeli bielącej wynosi od 5–10 minut. Po wybieleniu odbywa się proces neutralizacji i płukania: w siódmym przedziale pralniicy w roztworze zawierającym 3–5 g/l soli glauberskiej kalcynowanej i 4–6 g/l heksametafosforanu sodowego, w 8 przedziale w wodzie zimnej o temperaturze 30°C, w 9 przedziale w wodzie zimnej z dodatkiem 0,5–1 g/l kwasu octowego.

Wynalazek zostanie bliżej wyjaśniony w niżej podanych przykładach stosowania, w których podano składy poszczególnych roztworów bielących.

Przykład I.

6 g/l woda utleniona 100%
1,5 g/l wodorotlenek sodowy
12 g/l sól magnezowa kwasu wielokarboksylowego
0,2 g/l boran magnezowy
0,1 g/l anilid kwasu octowego
2 g/l dwu-izooktylo-sulfobursztynian sodowy

Przykład II.

7 g/l woda utleniona 100%
2 g/l wodorotlenek sodowy

4 g/l produkt kondensacji formaldehydu i kwasu naftalenosulfonowego

0,4 g/l boran magnezowy

0,2 g/l anilid kwasu salicylowego

3 g/l dwu-izooktylo-sulfobursztynian sodowy

Zastosowana mieszanina jakościowa i ilościowa różnych związków chemicznych takich jak: sól magnezowa kwasu wielokarboksylowego, boran magnezowy oraz anilid kwasu octowego, albo produkt kondensacji formaldehydu i kwasu naftalenosulfonowego z boranem magnezowym i anilidem kwasu salicylowego tak korzystnie stabilizują nadtlenkowy roztwór bielący wody utlenionej i sterują procesem bielenia, że

a) dysocjacja wody utlenionej przebiega stopniowo i łagodnie, dostarczając potrzebnej do bielenia ilości atomowego tlenu,

b) ewentualny nadmiar tlenu atomowego jest przejściowo wiązany przez obecny w roztworze boran magnezowy na nadboran magnezowy, co zabezpiecza przed nadmiernymi stratami wytrzymałościowymi.

Dodatkowo produkt kondensacji formaldehydu i kwasu naftalenosulfonowego działa ochronnie na włókno, również zabezpieczając przed nieoczekiwanymi spadkami wytrzymałości.

Obecny w roztworze bielącym anionowy środek zwilżający dwu-izooktylo-sulfobursztynian sodowy powoduje dobre spęcznienie włókna i równomierne przenikanie środków bielących, co sprzyja osiągnięciu wysokiego stopnia bieli.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób bielenia wyrobów z włókien z celulozy regenerowanej lub z ich mieszanek z włóknami poliestrowymi wodą utlenioną, w środowisku alkalicznym o $\text{pH} = 9,0-10$, w obecności soli magnezowych, w podwyższonej temperaturze, z n a m i e n n y t y m, że na włókienniczy wyrób działa się bielącym roztworem, o temperaturze $90-95^{\circ}\text{C}$, w czasie 5–10 minut, zawierającym 5,5–7 g/l wody utlenionej 100% 1–2 g/l ługu sodowego oraz 3,3–15,6 g/l mieszaniny związków stabilizujących oraz 1,5–3 g/l dwu-izooktylo-sulfobursztynianu sodowego jako środka zwilżającego, po czym włókienniczy wyrób poddaje się działaniu obróbczego roztworu zawierającego 3–5 g/l soli glauberskiej kalcynowanej i 4–6 g/l heksametafosforanu sodowego, a następnie włókienniczy wyrób płucze się wodą o temperaturze 30°C i na zakończenie na włókienniczy wyrób działa się neutralizującym roztworem wody z dodatkiem 0,5–1 g/l kwasu octowego.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako mieszaninę związków stabilizujących bielący roztwór zawiera 10–15 g/l soli magnezowej kwasu wielokarboksylowego, 0,2–0,4 g/l boranu magnezowego, 0,1–0,2 g/l anilidu kwasu octowego.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako mieszaninę związków stabilizujących bielący roztwór zawiera 3–6 g/l produktu kondensacji formaldehydu i kwasu naftalenosulfonowego, 0,2–0,4 g/l boranu magnezowego, 0,1–0,2 g/l anilidu kwasu salicylowego.

4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że proces bielenia prowadzi się w szerokościowej wieloprzedziałowej pralni zawierającej podwójny układ prowadzących wałków, lub w zespole pralni pasmowych, przy czym bielącym roztworem obrabia się włókienniczy wyrób w początkowych i środkowych przedziałach pralni, natomiast w końcowych przedziałach pralni prowadzi się proces neutralizacji i płukania.