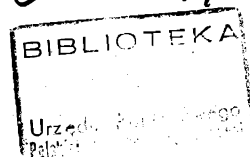
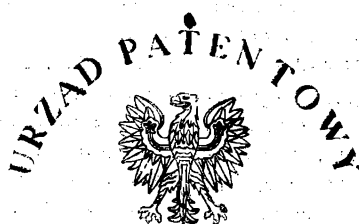


D06m 1100



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 39569

Kl. 8 k, 1/30

Tootal Broadhurst Lee Company Limited
Manchester, Wielka Brytania

Sposób uszlachetniania materiałów włókienniczych utworzonych całkowicie lub częściowo z celulozy i zawierających produkty kondensacji żywic

Patent trwa od dnia 27 czerwca 1952 r.

Pierwszeństwo: 27 czerwca 1951 r. dla zastrz. 1 i 2, 5—10; 5 października 1951 r. dla zastrz. 3 (Wielka Brytania).

Wynalazek dotyczy sposobu uszlachetniania materiałów włókienniczych, zwłaszcza tkanin utworzonych całkowicie lub częściowo z celulozy, zwłaszcza z celulozy regenerowanej i zawierających produkty kondensacji żywic.

Wiadomo, że pewne własności wyrobów włókienniczych polepszają się, gdy wyroby te zawierają żywice syntetyczne, np. żywice moczniowo-formaldehadowe przeprowadzone w stan nierozpuszczalny.

Na przykład wyroby włókiennicze, szczególnie celulozowe uzyskują zwiększoną wytrzymałość na gniecenie się przy przeprowadzeniu w stan nierozpuszczalny żywicy syntetycznej, zasadniczo nie pomiędzy włóknami tkaniny.

Wiadomo również, że przeprowadzenie w stan nierozpuszczalny małych ilości żywicy syntetycznej w materiałach włókienniczych nadaje im trwałe efekty mechaniczne, polepszając ich od-

pornosć na pęcznienie w wodzie i polepszając odporność niektórych barwników na działanie światła.

Jednakże w przypadku stosowania żywic aminoformaldehadowych do jednego z celów powyższych, niezbędnym jest zachować równowagę między udoskonaleniami osiąganymi za pomocą żywic, a zmniejszeniem wytrzymałości tkanin na ścieranie, które im towarzyszy.

Wykryto obecnie, że skoro materiał włókienniczy utworzony całkowicie lub częściowo z celulozy i zawierający jako składnik żywicę melamino-formaldehadową, lub żywicę mieszaną melaminoformaldehydo - moczniowo - formaldehydową ogrzać w celu przeprowadzenia żywicy w stan nierozpuszczalny w obecności dodanej suchej pary, otrzymuje się materiał włókienniczy, wykazujący zasadniczo polepszenie wytrzymałości na ścieranie w porównaniu z materia-

łem włókienniczym podobnie traktowanym, lecz ogrzewanym bez dodatku pary i pozbawionym polepszonych własności fizycznych, jakie uzyskuje materiał włókienniczy przy przeprowadzaniu w nim żywicy w stan nierozpuszczalny.

W myśl wynalazku niniejszego, sposób wytwarzania materiału włókienniczego utworzonego całkowicie lub częściowo z celulozy i zawierającego żywicę melaminoformaldehydową, lub mieszaną żywicę melaminoformaldehydowo-mocznikoformaldehydową, przeprowadzoną we włóknach w stan nierozpuszczalny przez ogrzewanie, polega na napawaniu wodnym roztworem tworzącej substancji żywicy melaminoformaldehydowej lub mieszaney żywicy melaminoformaldehydo - mocznikoformaldehydowej, który to roztwór zawiera katalizator kwasowy służący do tworzenia się żywicy, a następnie na przeprowadzeniu w stan nierozpuszczalny żywicy przez ogrzewanie w atmosferze zawierającej nie mniej niż 10% suchej pary, dzięki czemu nadaje się celulozie większą wytrzymałość na ścieranie w porównaniu z taką wytrzymałością osiąganą przy ogrzewaniu przeprowadzonym bez dodatku pary suchej lub w obecności małej jej ilości.

Przy przeprowadzaniu wynalazku materiał włókienniczy utworzony całkowicie lub częściowo z celulozy regenerowanej napawa się najkorzystniej wodnym roztworem pośredniego produktu kondensacji melaminy i aldehydu mrówkowego, lub melaminy, mocznika i aldehydu mrówkowego, zawierającym katalizator kwasowy, służący do tworzenia się żywicy, po czym materiał ten suszy się i ogrzewa w celu przeprowadzenia żywicy w stan nierozpuszczalny w atmosferze zawierającej nie mniej niż 10% suchej pary, dzięki czemu regenerowana celuloza uzyskuje większą wytrzymałość na ścieranie w porównaniu z taką wytrzymałością osiąganą przez ogrzewanie przeprowadzone bez dodatku suchej pary, lub w obecności małej jej ilości.

Zawartość pary w atmosferze, w której przeprowadza się ogrzewanie, może wynosić powyżej 20% lub powyżej 33%, a nawet powyżej 50%, i w rzeczywistości można stosować atmosferę utworzoną zasadniczo całkowicie z suchej pary, to jest w przybliżeniu 100% parę możliwą do osiągnięcia w praktyce.

Powyżej podane procenty odnoszą się do ciśnienia cząstkowego pary wyrażonego w procentach od całkowitego ciśnienia powietrza i pary, mierzonego zasadniczo w temperaturze panującej w komorze grzejnej. Odpowiednia metoda mierzenia procentowości pary jest znana.

Procentowość żywicy melaminoformaldehydowej lub mieszaney żywicy melaminoformaldehydo-mocznikoformaldehydowej przeprowadzonej w materiale włókienniczym w stan nierozpuszczalny dobiera się w zależności od efektu. Najkorzystniej procentowość ta jest taka, aby za pomocą niej nadać materiałowi włókienniczemu wytrzymałość na gnecenie dającą się porównać zwłaszcza z taką wytrzymałością wysokiego gatunku tkanin wełnianych, lecz dostateczny efekt można osiągnąć za pomocą mniejszej procentowości tego rodzaju żywicy, lub gdy wyrób ten zawiera większą ilość żywicy, niż ilość stosowana zazwyczaj.

Sposób stanowiący przedmiot wynalazku jest korzystny nie tylko przy zastosowaniu żywicy melaminoformaldehydowej tworzącej substancję zawierającą trzy cząsteczki aldehydu mrówkowego na jedną cząsteczkę melaminy, lecz również przy zastosowaniu tej samej żywicy melaminoformaldehydowej, tworzącej substancję zawierającą większą niż powyższa ilość aldehydu mrówkowego.

Wiadomo, że włączenie większej niż zwykle ilości aldehydu mrówkowego, to jest więcej niż trzy cząsteczki na jedną cząsteczkę melaminy do żywicy melaminoformaldehydowej tworzącej substancję, daje żywicę bardziej odporną na pranie i wykazującą inne cenne własności, lecz tkanina jest słaba i naogół nie posiada wartości handlowej.

Wykryto, że jeżeli materiał włókienniczy zwłaszcza tkanina zawiera żywicę melaminoformaldehydową tworzącą substancję, którą ogrzewa się w obecności pary suchej, w celu przeprowadzenia jej w stan nierozpuszczalny, wówczas do żywicy tej można wprowadzić aldehyd mrówkowy i melaminę w stosunku wyższym niż 3 : 1, osiągając powyżej wspomniane korzyści, a jednocześnie materiał otrzymany wykazuje zwiększoną wytrzymałość na ścieranie w porównaniu z materiałem włókienniczym podobnie traktowanym, lecz ogrzewanym w celu przeprowadzenia żywicy w stan nierozpuszczalny bez dodatku pary suchej, przy czym materiał ten nie traci w sposób widoczny nic ze swoich własności fizycznych, uzyskiwanych dzięki przeprowadzeniu żywicy w stan nierozpuszczalny. Melaminę można zastąpić melaminą podstawową, np. melaminą alkylowaną.

Gdy żywicą tą jest żywica mieszaną melaminoformaldehydowo - moczniko - formaldehydową, ilość aldehydu mrówkowego w stosunku do melaminy wynosi więcej niż trzy cząsteczki na

każdą cząsteczkę melaminy i więcej niż 1,6 cząsteczki na każdą cząsteczkę mocznika.

Bez względu na to, czy stosuje się zwykłe, czy też zwiększone ilości aldehydu mrówkowego, ilość żywicy przeprowadzonej w stan nierozpuszczalny w materiale włókienniczym dobiera się odpowiednio dożądanego efektu. Za pomocą nieznacznych ilości żywicy nierozpuszczalnej osiąga się odporność na gnienie się.

Materiał włókienniczy traktowany według wynalazku niniejszego najkorzystniej zawiera celulozę regenerowaną. Gdy jest on utworzony z niecałkowicie regenerowanej celulozy to korzystnie jest gdy zawartość jej jest większa niż 50% wagowych. Najkorzystniej więc, gdy jest utworzony całkowicie z regenerowanej celulozy, lub gdy zawartość jej jest przeważająca (to jest większa niż 80% wagowych). Regenerowaną celulozę stanowi najkorzystniej jedwab wiskozowy, lecz może stanowić również np. jedwab miedziomoniakalny. Wynalazek niniejszy wykazuje swą wartość zwłaszcza gdy regenerowaną celulożą jest przędza wiskozowa.

Przy stosowaniu wynalazku w praktyce, korzystnie jest materiał włókienniczy w postaci tkaniny napawać roztworem wodnym krystalicznego produktu kondensacji melaminy i aldehydu mrówkowego, lub mieszaniny produktów kondensacji melaminoformaldehydowego i moczniko-formaldehydowego, usunąć nadmiar odczynników z tkaniny, wysuszyć ją i ogrzać w obecności dodanej pary suchej w celu dokończenia kondensacji, to jest w celu przeprowadzenia żywicy w stan nierozpuszczalny. Wodny roztwór, którym napawa się materiał włókienniczy winien być uprzednio katalizowany i katalizatorem tym może być kwas lub mieszanina kwasów, mieszanina kwasu i soli, lub najkorzystniej substancja zdolna do wydzielania kwasu (lub kwasów np. mieszanina chlorku wapnia i kwasu borowego), lub uwalniania kwasu podczas traktowania, np. tiocyjanian amonowy, fosforan dwuwodoru amonowy lub chlorek glinu, albo substancja, która z drugiej strony zwiększa kwasowość roztworu użytego do napawania.

Wynalazek niniejszy przeprowadza się za pomocą jednego z produktów kondensacji melaminoformaldehydowych zdolnych do przenikania włąb włókien i do przechodzenia w stan nierozpuszczalny przy ogrzewaniu; np. za pomocą rozmaitych alkiłowanych związków metylomelaminowych, można stosować BT 309 (produkt wytwarzany przez firmę Beetle Products Co.

Ltd.) lub acrolex 865 (produkt wytwarzany przez firmę American Cyanamid Co. St. Zj. Am. P.). Jak już wspomniano, wynalazek wykazuje swą wartość w zastosowaniu do wyrobów bawełnianych lub sztucznego jedwabiu celulozowego, zwłaszcza gdy traktować je pośrednimi produktami kondensacji żywicy syntetycznych w celu nadania im odporności na gnienie.

Roztwór pośredniego produktu kondensacji mieszanej żywicy melaminoformaldehydowej i moczniko-formaldehydowej o niskim ciężarze cząsteczkowym, nadający się do przenikania we włókna przędzalnicze, można przygotować w dwojaki sposób: przygotowuje się produkt kondensacji melaminoformaldehydowej i pośredni produkt kondensacji mocznikoformaldehydowej i miesza ze sobą i odpowiednio katalizuje, bądź też miesza się ze sobą melaminę i mocznik i częściowo kondensuje z aldehydem mrówkowym przed katalizowaniem. W pierwszym sposobie można stosować pośredni produkt kondensacji melaminoformaldehydowej BT 314 lub BT 309 (produkty wytwarzane przez The Beetle Products Co. Ltd). Ogólna technika przygotowania pośredniego produktu kondensacji mocznika i aldehydu mrówkowego jest opisana w angielskim patencie Nr 449243.

Wynalazek niniejszy można urzeczywistnić za pomocą mieszanin jednego z pośrednich produktów kondensacji melaminoformaldehydowych i mocznikoformaldehydowych przechodzących w stan nierozpuszczalny przy ogrzewaniu; można np. stosować metylolomelaminę i metylolomocznik, alkiłowaną metylolomelaminę i metylolomocznik, metylolomelaminę i alkiłowany metylolomocznik lub alkiłowaną metylolomelaminę i alkiłowany metylolomocznik.

Gdy jako katalizator stosuje się sole amonowe, można do mieszaniny reakcyjnej wcielać mleczko naturalnego lub syntetycznego kauczuku, można również wcielać odczynniki w rodzaju chlorku stearoamidometylopiirydyniowego lub chlorku oktaacyloksymetylopiirydyniowego, albo ich związki organokrzemowe, nadające własności odpychania wody. Gdy stosuje się jako katalizatory pewne metale, można również wcielać emulsje woskowe, np. łączną odporność na gnienie i płamienie zapewnia użycie jako katalizatora octanu glinu, gdyż para wytwarza żel zasadowy octan glinu lub tlenek.

Gdy użyte katalizatory stanowią słabe kwasy, czas i temperatura ogrzewania w celu przeprowadzenia żywicy w stan nierozpuszczalny są rzędu 3—5 minut i 160—180°C, podczas gdy przy

kwasach mocznych (lub substancjach oddzielnych do wydziałania mocznych kwasów) temperaturę należy obniżyć do 130–150°C.

Aczkolwiek wynalazek posiada szczególną wartość, gdy stosować go do wyrobów z regenerowanej celulozy, zwłaszcza w celu nadania im odporności na gnienie, można go stosować do innych materiałów celulozowych, jako to do materiałów bawełnianych.

Gdy wyroby bawełniane traktować pośrednimi produktami kondensacji mocznikoformaldehydowymi żywic syntetycznych w celu nadania im odporności na gnienie się i zakończyć przeprowadzenie ich w stan nierozpuszczalny w obecności dodatku pary suchej, zdarza się jednocześnie, iż odporność na gnienie się nieco się zmniejsza. Wykryto, że w tych przypadkach użycie żywicy melamino-mocznikoformaldehydowych nie tylko zapobiega zmniejszeniu się odporności na ścieranie, lecz również zwiększa istniejącą odporność na ścieranie wyrobów traktowanych w porównaniu z wyrobami zawierającymi tylko żywicę mocznikoformaldehydową, która była ogrzana w obecności dodanej pary suchej w celu zakończenia kondensacji żywicy.

Podczas lub bezpośrednio po wysuszeniu napawane tkaniny poddaje się mechanicznemu odkształceniu, które staje się trwałym po przeprowadzeniu w stan nierozpuszczalny żywicy melaminoformaldehydowej lub mieszaniny żywicy moczniko - formaldehydo - melaminoformaldehydowej; na przykład można wyroby kalandrować, wytłaczać lub wytwarzać efekty połyskowe przez tarcie lub prasowanie.

Podczas suszenia można również wyroby te poddać kurczeniu się (zbieganiu) na odpowiednio wyposażonej rozciągarnie lub na maszynie wywołującej kontrolowane kurczenie się szlaczające.

Dodatnie efekty syntetycznej żywicy nadającej odporność na gnienie się lub wytwarzającej trwałe efekty mechaniczne lub zwiększającej odporność na działanie światła niektórych barwników, są w zasadzie proste, gdy traktowanie przeprowadzić w atmosferze zawierającej dodatek suchej pary.

Wynalazek objaśnia, nie ograniczając jednak jego zakresu, następujące przykłady i tablice.

Przykład I. Przygotowuje się 10%-owy roztwór wodny trójmetylolmelaminy, stanowiącej pośredni produkt kondensacji (BT 314 firmy Beetle Products Co. Ltd) i katalizuje 5% roztworem diwodorotlenowym w stosunku do wagi

BT 314 w stanie stałym. Roztwór ten stosuje się do napawania tkaniny mieszanej o szerokości standardowej, składającej się z 16% wagowych wełny i 84% wagowych jedwabiu sztucznego. Każdą próbkę tkaniny napawa się tak, aby zawierała około 100% roztworu w stosunku do swej wagi, po czym suszy się w niskiej temperaturze, a następnie ogrzewa w obecności suchej pary w ciągu 4 minut w temperaturze 145°C. Próbkę pierze się w 1/2% mydle i 1/2% sodzie w ciągu 2 minut w temperaturze 90°C, płucze zimną wodą i w końcu suszy. Jedną z próbek w celu porównania ogrzewa się w temperaturze 145°C w ciągu 4 minut bez dodatku pary.

W następującej tabelicy I przedstawiono wyniki traktowania powyżej wspomnianych próbek tkaniny, wyrażające się wzrostem wytrzymałości na ścieranie (mierzonej jako zużycie pierścieniowe Ring Wear test), w miarę zwiększania ilości pary suchej w atmosferze, w której ogrzewa się (praszy) tkaninę.

Tablica I.

Zawartość pary w %	%-we zwiększenie wytrzymałości na ścieranie próbek prasowanych na parze (próba zużycia pierścieniowego)
10	3
20	15
30	20
50	30
70	60
95	80

Z powyższej tablicy wynika, że wytrzymałość na ścieranie wzrasta wraz ze wzrostem ilości pary zawartej w atmosferze, w której praszy się tkaninę.

Przykład II. Próbkę tkaniny bawełnianej napawano każdą jedną z czterech różnych mieszanin reakcyjnych tak, iż każda z nich zawierała 100% cieczy w stosunku do swej wagi i suszono w niskiej temperaturze. Niektóre próbki ogrzewano (prasowano) w ciągu 3/4 minut w temperaturze 150°C bez dodawania suchej pary (poniżej oznaczone literą D w tablicy II) jako prasowane na sucho, niektóre zaś próbki (oznaczone poniżej w tablicy II literą S) prasowano w ciągu 3/4 minut w temperaturze 150°C w obecności 90–95% suchej pary. Wszystkie te próbki prasowano następnie w ciągu 2 minut w temperaturze

rze 80°C w 1/4 % mydle i 1/4 % roztworze węglanu sodu, płukano zimną wodą i wreszcie suszono.

Niektóre z tych próbek nie były merceryzowane (oznaczone w tablicy II literą N), niektóre z nich były merceryzowane wstępnie, to jest przed traktowaniem żywicą (oznaczone w tablicy II literą P) niektóre zaś były merceryzowane po traktowaniu ich żywicą (oznaczone w tablicy II literą A) i wreszcie niektóre z tych próbek były merceryzowane przed i po traktowaniu ich żywicą) oznaczono je w tablicy II literami PA).

Merceryzację przeprowadzono za pomocą wodnego roztworu wodorotlenku sodu (ciężar właściwy 1,315) w warunkach, w których nastąpiło 10%-we skurczenie się (zbieganie) osnowy i wątki.

Cztery mieszaniny reakcyjne, o których mowa powyżej są następujące:

A 10% roztwór wodny pośredniego produktu kondensacji trójmetylolomelaminowego (BT 314 firmy Beetle Products Co. Ltd).

B 18% roztwór wodny pośredniego metylowanego metylolomocznikowego produktu kondensacji (BT 303 firmy Beetle Products Co. Ltd).

C Roztwór wodny 6,7% mocznikoformaldehydowego pośredniego produktu kondensacji i 8% trójmetylo-melaminowego pośredniego produktu kondensacji (BT 314 firmy Beetle Products Co. Ltd).

D Roztwór wodny zawierający 8% trójmetylo-melaminowego pośredniego produktu kondensacji (BT 314 firmy Beetle Products Co. Ltd) i 5% metylowanego metylolomocznikowego pośredniego produktu kondensacji (BT 303).

Podane powyżej procenty odnoszą się do wagi aminy i aldehydu mrówkowego. Wszystkie te roztwory reakcyjne były katalizowane 5%-ami fosforanu dwuhydroaminowego w stosunku do wagi rozpuszczonej aminy i aldehydu mrówkowego.

W tablicy 2 podano gęstość osnowy i wątki na długości 25 mm próbek w celu wykazania, że w pewnych warunkach, gdy próbka jest prażona w parze, jest rzeczą możliwą osiągnięcie wytrzymałości na gnienie się (C.R.) i ścieranie uwidocznione przy próbie na zużycie pierścieniowe R.W. (Ring Wear) próbki bawełnianej merceryzowanej po traktowaniu próbki żywicą, lecz bez połączonego z tym kurczenia się.

Tablica II.

Mieszanina reakcyjna	Merceryzacja	Prażenie	Próbka gęstości na 25 mm		C. R.		RW
			wątki	osnowy	osnowy	wątki	
A	N	D	72	64	3,4	3,4	580
A	N	S	73	65	3,0	3,1	1160
A	A	D	76	70	2,6	2,75	2240
C	P	D	75	69	3,63	3,50	515
C	P	S	75	68	3,15	3,13	1113
C	PA	D	78	72	3,18	3,03	958
B	N	D	74	68	3,65	3,5	172
B	N	S	70	64	3,25	2,95	493
B	A	D	75	68	3,05	3,15	420
D	N	D	73	63	3,6	3,25	318
D	N	S	73	64	3,2	3,0	590
D	A	D	77	71	2,75	2,65	927

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób uszlachetniania materiałów włókienniczych, zwłaszcza tkanin utworzonych całkowicie lub częściowo z celulozy i zawierających żywicę melamino-formaldehydową lub mieszaną żywicę melamino-formaldehydo - mocznikoformaldehydową, przeprowadzoną w stan nierozpuszczalny

we włóknach przez ogrzewanie po napażowaniu wodnym roztworem tworzącej składnik materiału żywicy melaminoformaldehydowej lub mieszaniny żywicy melaminoformaldehydo - mocznikoformaldehydowej, zawierającym kwasowy katalizator służący do tworzenia się żywicy, znamienny tym, że przeprowadzanie żywicy

w stan nierozpuszczalny skutecznie się w atmosferze zawierającej co najmniej 10% suchej pary, dzięki czemu nadaje się celulozie większą wytrzymałość na ścieranie w porównaniu z taką wytrzymałością osiąganą przy ogrzewaniu przeprowadzonym bez dodatku suchej pary lub w obecności małej jej ilości.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że traktuje się materiał włókienniczy utworzony całkowicie lub częściowo z regenerowanej celulozy i że do tego celu stosuje się wodny roztwór pośredniego produktu kondensacji melaminy i aldehydu mrówkowego lub melaminy mocznika i aldehydu mrówkowego.
3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, znamieny tym, że żywicę stanowi żywica melaminoformaldehydowa, w której stosunek ilości aldehydu mrówkowego do melaminy, jest większy niż 3 : 1.
4. Sposób według zastrz. 1 lub 2, znamieny tym, że żywicę stanowi żywica mieszana melamino - formaldehydo - mocznikoformaldehydowa, w której ilość aldehydu mrówkowego jest większa niż 3 cząsteczki na jedną cząsteczkę melaminy i większa niż 1,6 cząsteczki na jedną cząsteczkę mocznika.
5. Sposób według jednego z zastrz. 1—4, znamieny tym, że katalizator stanowi sub-

stancja zdolna do wytwarzania lub wydzielania kwasu lub kwasów podczas traktowania.

6. Sposób według jednego z zastrzeżeń 1—5, znamieny tym, że atmosfera zawiera nie mniej niż 20% suchej pary.
7. Sposób według jednego z zastrzeżeń 1—5, znamieny tym, że atmosfera zawiera nie mniej niż 50% suchej pary.
8. Sposób według jednego z zastrzeżeń 1—5, znamieny tym, że atmosfera jest utworzona zasadniczo całkowicie z suchej pary.
9. Sposób według jednego z zastrzeżeń poprzednich, znamieny tym, że wewnątrz włókien a nie zasadniczo między nimi jest przeprowadzony w stan nierozpuszczalny taki procent żywicy melaminoformaldehadowej lub mieszanej żywicy melaminoformaldehdo - moczniko - formaldehydowej jaka wystarcza do nadania im wytrzymałości na gniecenie się.
10. Sposób według jednego z zastrzeżeń poprzednich, znamieny tym, że materiał włókienniczy jest utworzony całkowicie lub zasadniczo z wiskozowego jedwabiu sztucznego.

Tootal Broadhurst Lee
Company Limited

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych