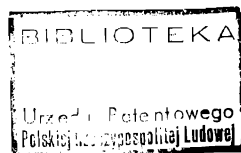


URZĄD PATENTOWY



b06m 1/00

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 28294.

Kl. 8 k, 3.

Imperial Chemical Industries Limited
(Londyn, Wielka Brytania).

Sposób obróbki materiałów włóknistych.

Zgłoszono 5 grudnia 1936 r.

Udzielono 5 kwietnia 1939 r.

Pierwszeństwo: 6 grudnia 1935 r. (Wielka Brytania).

Wynalazek niniejszy dotyczy obróbki materiałów włóknistych.

Pod nazwą „materiały włókniste” należy rozumieć wszelkie naturalne włókna celulozowe oraz substancje z celulozy regenerowanej w postaci włókien albo błon. Jako naturalne włókna włókniste wchodzi w rachubę: bawełna, len, juta, konopie, konopie sysalowe, miazga drzewna i inne włókna, okrywające nasiona, albo łyko oraz wszelkie inne włókniste materiały roślinne. Materiały włókniste, obrabiane sposobem według wynalazku, stosuje się do wytwarzania przędzy oraz wyrobów dzianych i tkanych, a także do wytwarzania papieru i tektury.

Sposobem według wynalazku można obrabiać włókna w dowolnym okresie ich fabrykacji. Sposób według wynalazku stosuje się nie tylko do obróbki wyrobów z przędzy złożonej całkowicie z materiału celulozowego, lecz również do obróbki materiałów lub przędz mieszanych.

Sposobem według wynalazku nadaje się materiałom włóknistym trwałą hydrofobowość. Zwłaszcza tkaninom można nadać hydrofobowość lub nieprzemakalność, a także trwałe wykończenie, to znaczy, że materiały te ani pod wpływem zmian atmosferycznych, ani w praniu, ani podczas oczyszczania ich na sucho lub w jakikolwiek inny sposób nie tracą swych właści-

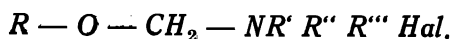
wości. Prócz tego tak obrobione materiały, to jest przędza i tkaniny, są miękkie w dotyku.

W razie potrzeby, za pomocą odpowiednich zmian sposobu obróbki według wynalazku niniejszego można otrzymywać materiały i przędzę o różnej miękkości, przy czym efekt miękkości jest oczywiście również trwały.

Sposobem według wynalazku niniejszego można obrabiać farbowane lub niefarbowane materiały błonnikowe. Jeżeli materiały są zabarwione pewnymi barwnikami substancyjnymi względem celulozy, a mianowicie barwnikami z grupy bezpośrednich barwników do bawełny, to uboczny wynik obróbki stanowi, że barwniki te zostają trwale związane z materiałem, czyli że barwniki tej grupy zostają utrwalone.

Sposób według wynalazku polega na tym, że materiały błonnikowe nasycą się czwartorzędową solą amonową o wzorze ogólnym $R - O - CH_2 - NR' R'' R''' Hal$, którą wprowadza się z roztworu wodnego, a następnie tak nasycony materiał ogrzewa się aż do temperatury rozkładu wymienionej soli, najlepiej po uprzednim wysuszeniu.

W tym ogólnym wzorze



R oznacza alifatyczny rodnik węglowodorowy o 12 lub większej liczbie atomów węgla; rodnik ten może być normalnym lub rozgałęzionym parafinoidem albo etylenoidem, albo też może być bardziej skomplikowany, jak w alkoholu naftenylowym; $NR' R'' R'''$ oznacza trzeciorzędową aminę heterocykliczną albo alifatyczną, $R' R'' R'''$ zaś niekoniecznie muszą oznaczać rodniki jednowartościowe, gdyż dwa z nich mogą występować razem albo też wszystkie trzy mogą występować razem, jak w pirydynie, Hal zaś oznacza chlorowec, najlepiej chlor lub brom.

Jeżeli $NR' R'' R'''$ jest związkiem heterocyklicznym, to typowym przedstawicielem będzie pirydyna, a obok niej można wymienić pikolinę lub inne homologi pirydyny, chinolinę, N - alkylopiperydynę, N - benzylopiperydynę albo jej C - homologi; jeżeli $NR' R'' R'''$ jest związkiem alifatycznym, to typowym przedstawicielem będzie trójmetyloamina, lecz można stosować także trójetyloaminę, trójbutyloaminę, trójetanoloaminę albo dwualkylocykloheksyloaminę.

Przy wykonywaniu wynalazku w praktyce sól $R - O - CH_2 - NR' R'' R''' Hal$ rozpuszcza się w środowisku wodnym, zwykle w samej wodzie, aby otrzymać rozcieńczony roztwór. W razie potrzeby, do kąpieli można dodawać innych środków pomocniczych, np. środków zwilżających albo buforowych. Materiał błonnikowy prowadzi się przez tę rozcieńczoną wodną kąpiel lub zanurza w tej kąpieli, a mechaniczną obróbkę dostosowuje się do rodzaju materiału. Następnie suszy się go i ogrzewa, jak opisano. Wytwarzanie pożądanych efektów jest w pewnym stopniu zależne od warunków suszenia i ogrzewania. Suszenie wykonywa się najlepiej w stosunkowo niskiej temperaturze (nazywanej w dalszym ciągu opisu temperaturą suszenia). Ogrzewanie prowadzi się w wyższej temperaturze (dla udogodnienia nazywanej w dalszym ciągu opisu temperaturą spiekania).

Podczas ogrzewania następuje rozkład soli, co się ujawnia przez wydzielanie zapachu pirydyny, o ile sól jest solą pirydynową.

Zabieg napawania można prowadzić (najlepiej) w temperaturze poniżej $40^{\circ}C$, zwłaszcza przy użyciu rozcieńczonych wodnych roztworów, np. 0,1% -owych; w przypadku roztworów bardziej stężonych, np. 1% -owych, można stosować roztwór gorętszy, a nawet wrzący. Przy pracy w temperaturach powyżej $40^{\circ}C$ roztwór może się stać kwaśny, wskutek czego otrzy-

muje się gorsze wykończenie, nie tak odporne wobec rozpuszczalników organicznych. Temperatura suszenia powinna być (najlepiej) niska. Utrzymuje się ją na niskim poziomie dlatego, żeby nie nastąpił przedwczesny rozkład soli. Zresztą temperatura suszenia jest mniej ważnym czynnikiem, niż szybkość oraz inne warunki suszenia. A więc np. materiał bawełniany, nasycony wodnym roztworem chlorku okta-decylooksymetylopirydynowego i wysuszony w mniej lub bardziej nieruchomym powietrzu, jak np. w piecu bez sztucznego krążenia, nie powinien być poddawany działaniu ciepła w temperaturze suszenia wyższej od 30°C, gdyż im wyższa będzie temperatura w tym okresie, tym mniejsza okaże się ostateczna hydrofobowość materiału. Jeżeli natomiast materiał nasycony wysuszy się w szybkim strumieniu gorącego powietrza tak, iż woda zostanie usunięta w ciągu około 3 minut, wtedy temperaturę suszenia można podnieść do 80°C bez szkody dla materiału.

Jeżeli wilgotny materiał, nasycony 1%-owym wodnym roztworem, wysuszy się na cylindrze ogrzewanym parą o temperaturze 120°C, np. w ciągu 1 minuty, to nie osiąga się hydrofobowości. Jeżeli zaś ogrzewanie przedłuży się do 5 minut, to materiał istotnie nabiera właściwości hydrofobowych, lecz tak obrabiony materiał jest wrażliwy na działanie rozpuszczalników.

Spiekanie jest ważne dla wytwarzania trwałej hydrofobowości. Nasycony i wysuszony materiał zaczyna wykazywać hydrofobowość po spiekaniu w ciągu 10 minut w temperaturze 70°C, lecz najlepsze wyniki otrzymuje się, jeżeli prowadzi się spiekanie w temperaturze 90 — 95°C. Czas spiekania, potrzebny do osiągnięciażądanego wykończenia, zmienia się w zależności od temperatury spiekania i zależy także od rodzaju odczynnika nasycającego. Czas spiekania można skrócić w wyższych temperaturach. Przy użyciu np. chlorku okta-

decylooksymetylopirydynowego należy spiekać w temperaturze 90 — 95°C w ciągu co najmniej 10 minut, natomiast w temperaturze 115 — 120°C wystarcza zaledwie 3 minuty. Oczywiście czas spiekania winien być możliwie krótki, aby uniknąć uszkodzenia (osłabienia) materiału.

Następujące przykłady służą do objaśnienia wynalazku nie ograniczając jego zakresu. Części oznaczają części wagowe.

Przykład I. 2 części eteru, alkoholu okta-decyłowego oraz chlorku *N* - hydroksymetylopirydynowego, znanego również pod nazwą chlorku okta-decylooksymetylopirydynowego, rozpuszcza się mieszając w 98 częściach wody w temperaturze pokojowej. Następnie roztworem tym napawa się materiał bawełniany, wyżyma i suszy w ciepłym powietrzu (30°C). Wysuszony materiał spieka się w ciągu pół godziny w temperaturze 90°C, studzi i pierze w benzynie. Otrzymuje się materiał hydrofobowy, wyraźnie miękki w dotyku i trwały zarówno przy czyszczeniu na sucho, jak i w praniu.

Przykład II. 2 części czwartorzędowego haloidku pirydynowego według przykładu poprzedniego rozpuszcza się w temperaturze pokojowej w 245 częściach wody i roztworem tym napawa się mieszany materiał bawełniano-wełniany. Materiał wyżyma się i suszy w temperaturze 30°C, a następnie ogrzewa w ciągu godziny w temperaturze 100°C. Otrzymuje się materiał hydrofobowy, miękki w dotyku.

W powyższym przykładzie można zastosować inny materiał błonnikowy, np. włókna lub materiał ze sztucznego jedwabiu wiskozowego.

Przykład III. Tkaninę bawełnianą, np. perkal (1 część), wyfarbowaną błękitem chlorazolowym BS (Colour Ind. nr 406) na 3%, obrabia się w ciągu 20 minut w temperaturze 20°C 20 częściami roztworu, zawierającego 1 część wagową chlorku okta-decylooksymetylopirydynowego w 1000 czę-

ści wody. Następnie wyżyma się i lekko płucze oraz suszy w temperaturze 40°C. W tym stadium zabarwienie jest różne od odcienia początkowego, gdyż jest nieco zielniejsze. Materiał spieka się następnie w ciągu 30 minut w temperaturze 105°C, przy czym odcień nieoczekiwanie staje się ponownie taki sam, jak odcień materiału nieobrobionego. Wynikiem tej obróbki jest znaczne polepszenie trwałości zabarwienia w praniu, a jednocześnie materiał nabiera miękkości w dotyku i nieprzemakalności.

Przykład IV. Tkaninę bawełnianą, np. perkal (1 część), zabarwioną trwałą czerwienią chlorazolową FS (Colour Ind. nr 419) na 2%, obrabia się tak, jak podano w przykładzie III. W tym przypadku po obróbce czwartorzędową solą i wysuszeniu zabarwienie ma odcień bardziej żółty, lecz po spiekaniu przywrócony zostaje odcień początkowy. Trwałość zabarwienia w praniu jest znacznie ulepszona, a materiał nabiera miękkości oraz właściwości hydrofobowych.

Przykład V. Nie klejony papier prowadzi się przez 1%-owy wodny roztwór chlorku oktaacylooksymetylopirydynowego, przepuszcza między dwoma walcami, aby usunąć nadmiar cieczy, i suszy, następnie ogrzewa się go do 120°C w ciągu 20 minut. Papier nabiera właściwości hydrofobowych.

W razie potrzeby ogrzewanie cztateczne można skutecznie w obrotowym cylindrze suszącym w temperaturze 100 — 120°C.

Przykład VI. Błone ze zregenerowanej wiskozy prowadzi się przez kąpiel, zawierającą 1%-owy wodny roztwór chlorku oktaacylooksymetylopirydynowego, wyżyma i suszy w temperaturze 30°C. Następnie ogrzewa się w temperaturze 100°C przez 30 minut. Powierzchnię tak obrobionej błony woda zwilża trudno.

Przykład VII. Linę sysalową nasycy się w temperaturze 40°C przez zanurzenie

jej, aż do nasycenia, w kąpieli, zawierającej 10 części chlorku oktaacylooksymetylopirydynowego w 1000 części wody. Następnie suszy się ją w temperaturze poniżej 40°C, a potem ogrzewa przez 10 minut w temperaturze 110°C. Lina wykazuje większą giętkość i doskonałe właściwości hydrofobowe.

Przykład VIII. Sztukę materiału bawełnianego prowadzi się w temperaturze pokojowej przez wodny roztwór, wytworzony z 1 części chlorku cetoksymetylopirydynowego, rozpuszczonego w 99 częściach wody. Nasycony materiał wyżyma się dopóty, aż pozostanie w nim zawartość cieczy, równa w przybliżeniu jego własnej wadze, i suszy w strumieniu ciepłego powietrza w temperaturze 40°C. Wysuszoną sztukę poddaje się następnie działaniu ciepła w temperaturze 160°C w ciągu około 2 minut. Wysuszone sztuki można wyprać w benzenie. Osiąga się hydrofobowość materiału i wyraźną miękkość w dotyku. Materiał jest odporny na pranie oraz czyszczenie na sucho.

Równie dobre wyniki otrzymuje się prowadząc ogrzewanie w sposób ciągły na blachach albo też umieszczając sztuki w suszarni.

Przykład IX. Wiskozowy materiał tafetowy, zabarwiony trwałą czerwienią chlorazolową KS (Colour Index nr 278) na 2%, poddaje się działaniu roztworu, zawierającego 1 część wagową chlorku oleilooksymetylopirydynowego w 199 częściach wody, na maszynie, której działanie polega na prowadzeniu materiału raz w jednym, a potem w drugim kierunku, dzięki czemu materiał zostaje dwukrotnie zanurzony. W tym okresie zabarwienie różni się odcieniem od początkowego, gdyż jest nieco bardziej żółte. Suchy materiał poddaje się następnie działaniu ciepła w temperaturze 120°C w ciągu 4 minut na cylindrach suszących. Wynikiem tego spiekania jest częściowe przywrócenie poprzedniego odcie-

nia, odcień po spiekaniu jest tylko trochę bardziej żółty od początkowego. Wykończony materiał starannie pierze się w benzynie i suszy. Obróbka ta nadaje farbie na materiale lepszą trwałość w praniu. Nadaje ona również pożądaną miękkość oraz hydrofobowość. Cechy te są bardzo trwałe w praniu i czyszczeniu na sucho.

W sposób podobny do wyżej podanych do celów niniejszego wynalazku można zastosować inne związki podpadające pod podany powyżej wzór ogólny. Spośród wielu związków wypróbowanych można wymienić następujące.

Eter alkoholi z tranu wielorybiego (głównie mieszanina alkoholi od C_{10} do C_{20} , nasyconych i nienasyconych) i chlorku hydroksymetylopirydynowego; odpowiedni eter alkoholu naftenylowego, chlorek albo bromek cetylooksymetylopirydynowy oraz chlorki dodecylo- i tetradecyloksymetylopirydynowe; chlorki okta-decylo-, cetylo-, i dodecylooksymetylotrójetyloaminy; chlorek okta-decylooksymetylocholinowy oraz odpowiednią sól, wytworzoną z eteru chlorometylowego i trójetanolaminy.

Niektóre z wyżej wyliczonych związków są znane w przemyśle i zostały przygotowane zgodnie z literaturą różnymi metodami, np. przez działanie gazowego chlorowodoru na mieszaninę 40%-owego aldehydu mrówkowego i odpowiednie alkohole długołańcuchowe, po czym następowało dodanie pirydyny (patrz patent brytyjski nr 390 553). Również w patencie brytyjskim nr 394 196 opisano kombinację eteru okta-decylochlorometylowego i trójetetyloaminy, a także wytwarzanie mieszanego eteru z alkoholi tranu wielorybiego oraz chlorków hydroksymetylopirydynowego lub chinolinowego.

Spośród wymienionych związków te, których jeszcze nie opisano w przemyśle, można również zsyntetyzować podobnymi metodami.

Rozumie się, że wyżej podane przykłady służą raczej do objaśnienia wynalazku, a szczegóły postępowania można zmieniać w szerokich granicach nie przekraczając zakresu wynalazku, np. temperaturę spiekania można zmieniać od $70 - 200^{\circ}\text{C}$, czas zaś trwania obróbki dostosowuje się tak, żeby uniknąć niepożądanego uszkodzenia włókna. W praktyce czas spiekania może się wahać od kilku sekund do 1 godziny.

Podobnie może się zmieniać czas trwania suszenia oraz temperatura, jak podano powyżej.

Stężenie roztworu środka obrabiającego może się zmieniać od 0,1 do 2%, a nawet wyżej, jeżeli to jest pożyteczne. Ilość odczynnika użytego w stosunku do wagi obrabianego włókna można dobierać regulując ilość roztworu pozostającego na włóknie po odcisnięciu głównej porcji cieczy; ilość ta może wynosić od 0,1 do 2% wagi włókna.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób obróbki materiałów błonnikowych, znamienny tym, że materiał błonnikowy nasycy się czwartorzędową solą amonową o wzorze ogólnym



w którym R oznacza alifatyczny rodnik węglowodorowy o 12 lub większej liczbie atomów węgla, $NR' R'' R'''$ oznacza heterocykliczną albo alifatyczną aminę trzeciorzędową, Hal zaś oznacza chlorowiec, po czym nasycony materiał ogrzewa się, najlepiej po uprzednim wysuszeniu, do temperatury, w której czwartorzędowa sól amonowa ulega rozkładowi.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako czwartorzędową sól amonową stosuje się chlorek alkoksymetylopirydynowy o długim łańcuchu w grupie alkoksylowej.

3. Sposób według zastrz. 2, znamien-
ny tym, że jako czwartorzędową sól amonową stosuje się chlorek okta-decyłometylo-pirydynowy.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamien-
ny tym, że ogrzewanie po wysuszeniu
materiału prowadzi się w temperaturze co
najmniej 105°C.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamien-
ny tym, że nasycony materiał suszy

się najpierw w temperaturze nie przekra-
czającej 40°C, a następnie spieka w tempe-
raturze 105 — 120°C w celu rozłożenia
czwartorzędowej soli amonowej.

Imperial Chemical
Industries Limited.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.