

Wydano 10 grudnia 1942

DObm 1/14

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 30816

Kl. 8 k, 1

Heberlein & Co. A. G., Wattwil

Sposób zmniejszania kurczliwości materiałów włókienniczych oraz tworzyw nie posiadających budowy włóknistej, zawierających celulozę pierwotną lub regenerowaną

Zgłoszono 11 października 1938

Udzielono 3 sierpnia 1942

Pierwszeństwo: 12 października 1937 (Niemcy)

Według wynalazku niniejszego zmniejszenie kurczliwości materiałów włókienniczych, jak również tworzyw nie posiadających budowy włóknistej, które zawierają celulozę pierwotną lub regenerowaną albo które z niej są wykonane, osiąga się w ten sposób, że obrabia się je w obecności katalizatorów działających w warunkach reakcji kwaśno, w każdym jednak razie po usunięciu nadmiaru cieczy i po uprzednim suszeniu, w temperaturach wynoszących mniej więcej 90 — 160° C, aldehydem mrówkowym, jego polimerami albo substancjami oddającymi aldehyd mrówkowy, w takich stężeniach lub w takich ilościach oraz tak długo, np. w granicach 50 g — 200 g aldehydu mrówkowego

40%-owego na 1 litr kąpiel, aby próba obrabianego materiału wykazywała zmniejszoną kurczliwość, lecz nie wykazywała znaczniejszej odporności na mięcie lub odporności względem silnie działających środków spęczniających.

Obróbka materiałów włóknistych i wymienionych tworzyw aldehydem mrówkowym wyłącznie, tj. w nieobecności substancyj, które by z nim wchodziły w reakcję, jest znana. A więc w swoim czasie do polepszania wytrzymałości na zrywanie się w stanie wilgotnym jedwabiu sztucznego proponowano między innymi napawanie go aldehydem mrówkowym w obecności katalizatorów potasowcowych i następnie obróbkę dodatkową po suszeniu w tem-

peraturze podwyższonej. Tego rodzaju obróbka nie daje jednak żadnego ulepszenia odporności na mięcie, ani też tak obrabiane włókna nie są odporne na działanie silnych środków spęczniających, np. ługu merceryzacyjnego lub kwasu powodującego przezroczystość, jak również kurczą się przy praniu. Tak samo nie otrzymuje się takich efektów przy stosowaniu znanych sposobów wzmacniania, np. sposobem Eschaliera według patentu niemieckiego nr 197 965, w których obróbkę przeprowadza się aldehydem mrówkowym w wodnym roztworze lub w rozpuszczalnikach organicznych w obecności katalizatorów obojętnych lub reagujących kwaśno z następującym suszeniem w temperaturach poniżej 90° C, ewentualnie w próżni albo w obecności środków odciągających wodę, np. chlorku wapnia lub stężonego kwasu siarkowego.

Znane jest również dodawanie aldehydu mrówkowego do kwasu siarkowego, stosowanego do pergaminowania. W tym przypadku dodatek ten służy do regulowania działania kwasu względnie do hamowania w pewnym stopniu jego działania.

Znane są również sposoby chemicznego wiązania celulozy z aldehydem mrówkowym. Sposoby te ani też według nich otrzymane produkty nie dotyczą wynalazku niniejszego ani też produktów otrzymywanych według niego.

Poza tym jest rzeczą znaną uzyskiwanie celulozy pierwotnej lub regenerowanej, odpornej na mięcie, w ten sposób, że obrabia się ją w obecności katalizatorów działających w tych warunkach kwaśno, ewentualnie po usunięciu nadmiaru cieczy i uprzednim suszeniu w temperaturach wynoszących mniej więcej 90 — 160° C, aldehydem mrówkowym, jego polimerami albo substancjami oddającymi aldehyd mrówkowy. Obok odporności na mięcie włókna obrabione w ten sposób wykazują znaczną odporność na działanie silnych

środków spęczniających, np. ługów merceryzacyjnych lub kwasu nadającego przezroczystość, i nie kurczą się przy praniu.

Sposób ten można więc z korzyścią stosować do zmniejszania kurczliwości tkanin, o ile równocześnie chodzi o uzyskanie odporności na mięcie i znaczną odporność na spęcznianie. Jednakże właściwości te łącznie z odpornością na mięcie nie we wszystkich przypadkach są pożądane, np. w materiałach bluzkowych, np. w taforcie z jedwabiu sztucznego albo Crepe de Chine z jedwabiu sztucznego, które często muszą być plisowane, czemu stałaby na przeszkodzie odporność takiego materiału na mięcie.

Wobec tego istnieje poważne zainteresowanie, aby wymieniony sposób zmienić tak, żeby drogą czysto chemiczną osiągnąć zmniejszenie kurczliwości materiału bez równoczesnego spotęgowania jego odporności na mięcie lub odporności na działanie środków spęczniających. Według wynalazku niniejszego uzyskuje się powyższe w ten sposób, że przeprowadza się obróbkę tak długo roztworami aldehydu mrówkowego, w takim stopniu rozcieńczonymi albo tak nieznacznymi ilościami aldehydu mrówkowego względnie równoważnych mu związków, aby nie powstawała godna uwagi odporność na mięcie albo odporność na działanie silnych środków spęczniających. Zalety sposobu według wynalazku niniejszego w stosunku do poprzednio opisanego sposobu nadawania materiałom odporności na mięcie są oczywiste. Z jednej strony osiąga się znaczną oszczędność na aldehydzie mrówkowym. Z drugiej strony przy osiągnięciu zmniejszonej kurczliwości nie potrzeba brać w rachubę pewnych wad związanych z odpornością materiału na mięcie, np. ewentualnie powstającego zmniejszenia się wytrzymałości materiału na rozrywanie w stanie suchym, wytrzymałości na tarcie albo też zmienionego chwyty.

Sposób według wynalazku posiada szczególne znaczenie przy obróbce wełny celulozowej względnie jedwabiu sztucznego, ponieważ sposób zmniejszania ich kurczliwości nie był znany dotychczas.

W tym względzie sposób według wynalazku niniejszego można stosować ze znaczną korzyścią w połączeniu ze znanymi mechanicznymi sposobami nadawania materiałom mniejszej kurczliwości, np. ze znanym sanforyzowaniem, przez poddawanie tkanin z jedwabiu sztucznego chemicznej obróbce wstępnej według wynalazku niniejszego, przez co stabilizuje się je, aby zapobiec następnemu zbieganiu się materiału przy praniu ponad określoną nieznaczną miarę.

Pod względem zabarwiania się, np. w odniesieniu do barwnika Diaminreinblau FF, włókna poddawane obróbce według wynalazku niniejszego umieścić należy np. między włóknami poddawanyymi obróbce sposobem polegającym na wzmacnianiu materiału a włóknami poddawanyymi uodporniającej na mięcie obróbce aldehydem, gdyż włókna według wynalazku rezerwują wyraźnie, podczas gdy włókna poddawane obróbce na mięcie rezerwują prawie całkowicie ilościowo, włókna zaś poddawane obróbce wzmacniającej sposobem Eschaliera — znacznie mniej od każdego z wymienionych dwóch innych rodzajów włókien.

Sposób według wynalazku niniejszego można stosować zarówno do obróbki celulozy pierwotnej, jak i regenerowanej. Pod określeniem celuloza pierwotna należy rozumieć włókna, nitki, przędzy, nici, przędzę, tkaninę itd. z bawełny, konopi, juty, ramii, lnu itd. Pod nazwą celuloza regenerowana należy rozumieć włókna, nitki, przędzy, nici, przędzę, tkaninę itd. z jedwabiu wiskozowego, jedwabiu miedziankowego, wełny celulozowej wiskozowej, miedziankowej, jak również tworzywa nieposiadające budowy włóknistej,

np. błony, taśmy, słomę sztuczną, liście, skóry z wymienionych materiałów lub podobne wytwory. Również można stosować przędzy, nitki, tkaniny z celulozy pierwotnej i regenerowanej, zmieszane ze sobą lub też zmieszane z włóknami pochodzenia zwierzęcego, np. wełną celulozową z wełną naturalną, nie kurczącą się na skutek obróbki jej chlorkiem siarkowym.

Skutecznymi katalizatorami, które w podanych warunkach reagują kwaśno, są np. sole glinowe kwasów rodanowodorowych, kwasów chlorowcowodorowych lub kwasu siarkowego oraz inne sole metali, np. chlorek żelaza, ałun itd., kwaśne sole kwasów wielozasadowych, np. jednofosforan sodu lub podobne sole amonowe kwasów, które w cieple ulegają dysocjacji, np. chlorek amonu, rodanek amonu, a które następnie na skutek utraty NH_3 reagują kwaśno, ponadto kwasy, np. kwas malonowy, kwas bursztynowy i inne, których wartości pH nie przekraczają granic, poza którymi następuje uszkodzenie włókna.

Nakładanie katalizatora i aldehydu mrówkowego względnie związków równowartościowych skutecznia się tak, że obie substancje, wspólnie rozpuszczone, np. w postaci roztworu wodnego, stosuje się do napawania materiału, po czym materiał napawany wstępnie się suszy, np. po ewentualnym odwirowaniu lub odcisnięciu, ewentualnie z zastosowaniem podgrzewania do temperatury poniżej $90^{\circ}C$. Suszenie może też być dokonywane w próżni albo w obecności środków odciągających wodę, np. chlorku wapniowego albo stężonego kwasu siarkowego. Zależnie od rodzaju materiału napawanego suszenie może trwać czas krótszy albo dłuższy, aż do kilku godzin. Po suszeniu następuje obróbka dodatkowa w temperaturach wynoszących mniej więcej $90 - 160^{\circ}C$ trwająca zależnie od dobranej temperatury od kilku minut do jednej godziny, a nawet

dłużej. Górną granicę stosowanej temperatury wyznacza zresztą jedynie możliwość powstawania uszkodzenia obrabianego materiału.

Podczas obróbki dodatkowej wytwarza się aldehyd mrówkowy, który najwidoczniej jest wydzielany z produktów polimeryzacji aldehydu mrówkowego na skutek działania ciepła i obecności katalizatora. Obróbkę dodatkową można też ewentualnie przeprowadzać w naczyniu zamkniętym i pod ciśnieniem, przy czym np. ciśnienie może być wytwarzane między innymi za pomocą gazu obojętnego, np. CO_2 lub N_2 . Po skończonej reakcji wymywa się ewentualnie jeszcze pozostałości aldehydu mrówkowego celowo słabą wodą amoniakową, wodą siarczynową lub podobnymi substancjami wiążącymi aldehyd mrówkowy, po czym poddany obróbce materiał płucze się. Przed wykończeniem materiału można go też jeszcze ewentualnie myć.

Zamiast napawania wodnym roztworem w celu nakładania katalizatora i aldehydu mrówkowego względnie substancji równoważnej można też aldehyd mrówkowy, jego produkty polimeryzacji albo inne substancje oddające aldehyd mrówkowy, np. acetalę albo półacetalę aldehydu mrówkowego lub podobne substancje, rozpuszczone w rozpuszczalniku obojętnym, nakładać łącznie z katalizatorem, o ile stosuje się katalizator rozpuszczalny w tym samym rozpuszczalniku. Wreszcie można też katalizator i aldehyd mrówkowy albo substancje równoważne nakładać oddzielnie przez napawanie dwukąpielowe z zastosowaniem różnych rozpuszczalników, o ile przez odpowiedni dobór zapobiega się temu, aby najpierw nałożona substancja nie została ponownie rozpuszczona przez następną kąpiel napawającą.

Poza tym wstępne suszenie i następną obróbkę dodatkową można przeprowadzać w jednym zabiegu, np. tak, że po nałóże-

niu materiałów obrabiających i po ewentualnym odcisnięciu nadmiaru cieczy przeprowadza się reakcję do końca bezpośrednio w temperaturach wynoszących 90 — 160° C.

Dalsza odmiana wykonywania wynalazku niniejszego polega na tym, że nakłada się sam katalizator jednym ze sposobów wyżej opisanych, po czym po wstępnym suszeniu lub też bez niego materiał poddaje się działaniu par aldehydu mrówkowego w temperaturze wynoszącej mniej więcej 90 — 160° C. Jeśli stosuje się katalizator, który w tych temperaturach staje się lotnym, wówczas obróbkę można przeprowadzać i tak, że w tych temperaturach materiał poddaje się działaniu zarówno par aldehydu mrówkowego, jak i katalizatora.

Materiał mający być uszlachetnionym można przed obróbką poddawać spęcznieniu wstępnemu. Jako środek spęczniający wchodzi w rachubę między innymi roztwory wodorotlenków potasowcowych, np. wodorotlenek sodowy o kilku stopniach Baumé, aż do mocy merceryzacyjnej, zależnie od zastosowanego materiału, poza tym roztwory chlorku cynku, roztwory rodu wapienia itd. Środki te można też stosować w wyższych temperaturach do spęczniania wstępnego. Obok towarów luźnych wchodzi w rachubę także towary merceryzowane w stanie napinanym albo przy silnym rozciąganiu dochodzącym do 110% wymiaru pierwotnego (długości lub szerokości), o ile chodzi o to, aby zmniejszyć według wynalazku niniejszego kurczliwość towarów wstępnie spęcznionych.

Stężenie aldehydu mrówkowego względnie substancji równoważnej w celu osiągnięcia według wynalazku niniejszego zmniejszonej kurczliwości, bez uzyskiwania równocześnie godnej wzmianki odporności na mięcie lub odporności na działanie środków silnie spęczniających, waha się w granicach 50 — 200 g aldehydu mrówkowego (40%-owego) na litr kąpeli napawającej.

Jest rzeczą oczywistą, że czas oddziaływania posiada przy tym znaczenie takie, że przy krótszym oddziaływaniu stężenie względnie ilości aldehydu mrówkowego mogą być znaczniejsze i, odwrotnie, przy dłuższym oddziaływaniu stężenie aldehydu mrówkowego można zastosować słabsze, aby uzyskać pożądaný skutek. Te same warunki dotyczą także przypadku, w którym aldehyd mrówkowy stosuje się w postaci par, ewentualnie par rozcieńczonych. Na podstawie tych danych jest dla fachowca rzeczą łatwą dobrać stężenie i ilość aldehydu mrówkowego tak, aby zmniejszyć kurczliwość towaru w sposób najbardziej oszczędny bez nadawania mu równocześnie odporności na mięcie.

Stężenie katalizatora waha się zależnie od rodzaju stosowanego katalizatora w granicach od kilku ‰ do mniej więcej kilku ‰ w stosunku do kąpieli napawającej.

Przykład I. Materiał Vistra-Musselin napawano przez 15 minut roztworem 200 g formaliny technicznej (40‰-owej) i 40 cm³ roztworu rodanku glinu 17°Bé (23‰-owego) na litr cieczy napawającej. Następnie tkaninę napawaną odcisnęto i poddano wstępnemu suszeniu w temperaturze 60°C, a następnie dodatkowo przez 15 minut w temperaturze 125°C, po czym przemyto, napięto na ramach i suszono.

Obrabiana tkanina nie wykazuje dostrzegalnej odporności na mięcie i nie rezerwuje względem NaOH o 15°Bé przy 10-sekundowym zanurzeniu i odługowaniu na zimno i suszeniu, a także nie rezerwuje względem kwasu siarkowego o 54°Bé przy oddziaływaniu nim w ciągu 12 sekund.

Próbka poddana praniu, która przy materiale pierwotnym wykazała skurczenie się długości o 6,1‰, a szerokości — o 6‰, wykazała w materiale poddanym obróbce skurczenie się długości o 0,7‰ i powiększenie się szerokości o 0,9‰.

Przykład II. Kalikot merceryzowany poddano obróbce jak w przykładzie I, lecz za pomocą 100 g formaliny technicznej (40‰-owej) na litr cieczy napawającej.

Poddana obróbce tkanina zachowuje się przy próbie na odporność na mięcie, jak również względem ługu sodowego o mocy 38°Bé lub kwasu o mocy 54°Bé tak samo, jak tkanina obrabiana według przykładu I.

Próba na pranie wykazała w materiale pierwotnym zstąpienie się długości o 1,3‰, a szerokości — o 4,5‰, w materiale zaś poddanym obróbce zmniejszenie się długości wynosiło 0,1‰, szerokości zaś — 0,7‰.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób zmniejszania kurczliwości materiałów włókienniczych oraz tworzyw nie posiadających budowy włóknistej, zawierających celulozę pierwotną lub regenerowaną, znamienny tym, że w obecności katalizatorów, które w warunkach reakcji działają kwaśno, po usunięciu nadmiaru cieczy albo po suszeniu, w temperaturach wynoszących mniej więcej 90 — 160°C, poddaje się te materiały obróbce tak długo i takimi ilościami aldehydu mrówkowego, jego polimerów albo substancji oddających aldehyd mrówkowy, np. w granicach 50 — 200 g 40‰-owego aldehydu mrówkowego na litr kąpieli napawającej, że próbka materiału włókienniczego wykazuje zmniejszoną kurczliwość, lecz nie wykazuje godnej wzmianki odporności na mięcie albo odporności na silnie działające środki spęczniające.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że po obróbce chemicznej materiał poddaje się obróbce mechanicznej znanego rodzaju, np. sanforyzowaniu.

Heberlein & Co. A. G.
Zastępca: inż. J. Wyganowski
rzecznik patentowy