

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY

61570

Patent dodatkowy  
do patentu \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 02.XI.1967 (P 122 432)

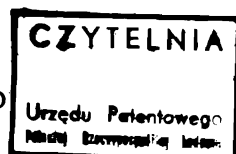
Pierwszeństwo: 06.IX.1966 Francja  
\_\_\_\_\_

Opublikowano: 27.II.1971

Kl. 8i, 2

MKP D 06 1, 3/06

UKD



Współtwórcy wynalazku: Jean Bouvet, Pierre Lhoste

Właściciel patentu: Office National Industriel de l'Azote, Tuluza (Francja)

## Sposób bielenia włókien łykowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób bielenia włókien łykowych.

Włókna łykowe, takie jak len, konopie i juta zawierają oprócz celulozy (zasadniczego składnika) znaczną ilość naturalnych zanieczyszczeń, które nadają im ciemne zabarwienie. Włókna te są bardzo wrażliwe na działanie odczynników stosowanych zazwyczaj do bielenia, co pociąga za sobą konieczność stosowania ich w małym stężeniu, a tym samym przedłuża bardzo okres trwania samej obróbki. Proces bielenia w takich warunkach nie daje się pogodzić z wymaganiami nowoczesnego przemysłu, ponieważ jest nieekonomiczny. Również z tego powodu odczuwa się niechęć do wyrobów z włókien łykowych, pomimo uznanych ich dużych zalet.

Technika bielenia włókien łykowych polega na stosowaniu chlorku sodowego w środowisku kwaśnym, który powoduje rozkład części niecelulozowych z wybieleniem części celulozowych włókien. W celu uzyskania dobrej bieli włókien obgotowuje się wstępnie surowiec w środowisku alkalicznym, a następnie poddaje go działaniu chloru albo nadtlenu wodoru, przy czym operacje te przeprowadza się na niciach albo tkaninach sposobem ciągłym. Ten sposób bielenia wymaga około 20 godzin na obróbkę włókien łykowych, a stosowane wysokie stężenia alkaliów, nadtlenu wodoru i chlorku sodu wpływają szkodliwie powodując zwłaszcza zmniejszenie się stopnia polimeryzacji i utratę odporności mechanicznej wyrobów z lnu, konopi i juty poddanych takiej obróbce.

Wynalazek ma na celu wyeliminowanie wyżej poda-

2

nych wad dotychczas stosowanych procesów bielenia włókien łykowych, a zwłaszcza umożliwia szybkie bielenie w procesie ciągłym.

Sposób według wynalazku ciągłego bielenia włókien łykowych, nadający się do stosowania na skalę przemysłową polega na tym, że surowe włókna poddaje się kolejnym operacjom obróbki: (I) napawa wodną silnie alkaliczną kąpielą i poddaje działaniu pary wodnej o temperaturze 100°C, (II) poddaje działaniu kąpeli składającej się z wodnego roztworu chlorowych pochodnych kwasu cyjanurowego o wartości pH = 4—5, przy czym temperatura tej kąpeli wynosi 20—50°C, a zawartość rozporządzalnego (aktywnego) chloru — 7—15 g/l i następnie (III) — alkalicznej kąpeli z nadtlakiem wodoru o temperaturze 70—100°C.

W przypadku bielenia tkanin surowych o dużej wartości drzewnika obróbkę w kąpeli stanowiącej wodny roztwór chlorowych pochodnych kwasu cyjanurowego prowadzi się dwukrotnie, przy czym pierwszą z tych operacji prowadzi się jako obróbkę wstępną przed obróbką kąpielą alkaliczną.

Chlorowymi pochodnymi kwasu cyjanurowego wchodzącymi w skład drugiej i/lub wstępnej kąpeli są kwas tróchlorocyjanurowy, kwas cyjanurowy i wodorowęglan lub węglan metalu alkalicznego zmieszane w stosunku molowym 2:1:3 lub 2:1:1,5 albo sole metali alkalicznych kwasu dwuchlorocyjanurowego. Wartość pH tej kąpeli utrzymuje się na poziomie 4—5 przez dodanie kwasu mineralnego lub organicznego.

Obróbkę w pierwszej i trzeciej kąpeli prowadzi się

w sposób ciągły, natomiast obróbkę w drugiej kąpeli można prowadzić w sposób ciągły lub półciągły. W przypadku prowadzenia obróbki w drugiej kąpeli sposobem półciągłym włókna po pierwszej obróbce, po wypłukaniu i wysuszeniu poddaje się działaniu kąpeli zawierającej wodny roztwór chlorowych pochodnych kwasu cyjanurowego, po czym po wyciśnięciu do 100% zawartości roztworu w temperaturze 20—50°C nawija się włókna lub wyrób na trzpień utrzymywany w powolnym ruchu obrotowym w ciągu 1—3 godzin, a następnie poddaje się trzeciej obróbce ciągłej.

Wyroby z włókien tykowych poddane bieleniu sposobem według wynalazku są w bardzo małym stopniu zdepolimeryzowane i wykazują bardzo dobry stopień bieli, poza tym sam proces technologiczny trwa tylko 40—60 minut, względnie 2—4 godzin w przypadku tkanin bardzo ciężkich i bogatych w drzewnik. Stanowi to znaczne skrócenie czasu w porównaniu z dotychczasowymi procesami, w których obróbka trwała ponad 20 godzin.

W sposobie bielenia według wynalazku materiał włókienniczy lniany, konopny albo jutowy przepuszcza się z dużą szybkością przez pralnicę szerokościową, w której materiał zanurzony jest we wrzącej wodzie zawierającej ewentualnie środek piorący i zwilżający. Po wyciśnięciu materiał napawa się roztworem zawierającym sodę żrącą w ilości 40—60 g/l, ewentualnie środki piorące i zwilżające, po czym wyciska go do 90—100%. Następnie umieszcza się materiał w wyparce w atmosferze pary wodnej w temperaturze 100°C, po czym przenosi go w postaci złożonej do dojrzewalni, gdzie przebywa 10—20 minut w temperaturze 100°C.

Po opuszczeniu dojrzewalni materiał włókienniczy pierze się i płucze intensywnie w pralnicy zawierającej kilka kadzi celem usunięcia sody i zanieczyszczeń, które zostały rozpuszczone w procesie dojrzewania, po czym nie przerywając ciągłości procesu technologicznego wprowadza się materiał do saturatora zawierającego roztwór chlorowych pochodnych kwasu cyjanurowego o zawartości 7—15 g aktywnego chloru w litrze i o wartości pH = 4—5. Pochodne chlorowe kwasu cyjanurowego składają się z mieszaniny kwasu tróchlorocyjanurowego, kwasu cyjanurowego oraz węglanu albo wodorowęglanu metalu alkalicznego, albo też stanowią je sole metali alkalicznych kwasu dwuchlorocyjanurowego, przy czym korzystnie jest dodać do kąpeli kwasu, takiego jak kwas octowy, w ilości 4—6 g/l.

Materiał włókienniczy wyciśnięty do 100—110% umieszcza się w postaci sfałdowanej w drugiej dojrzewalni, w której przebywa w ciągu 10—20 minut w zakresie temperatur od pokojowej do 50°C przed przejściem do pralnicy o dwóch kadziach zawierających wrzącą wodę, w której materiał uwalnia się od nadmiaru aktywnego chloru i rozpuszczonych zanieczyszczeń, po czym wyciska się go do 90—100%.

Wyciśnięty materiał przeprowadza się do kąpeli z nadtlenkiem wodoru w środowisku alkalicznym, stabilizowanej krzemianem sodowym. Po wyciśnięciu do 100—110% przenosi do odparowywacza, w którym temperaturę podnosi się do 100°C, a następnie umieszcza materiał w postaci sfałdowanej w trzeciej dojrzewalni, w której czas pobytu wynosi 10—20 minut w temperaturze 100°C. Produkt końcowy pierze się w celu usunięcia ostatnich rozpuszczonych zanieczyszczeń.

Taka technika pozwala na przykład na wybielenie spo-

sobem ciągłym w ciągu 40—60 minut surowej tkaniny lnianej o dużej gramaturze i ścisłym tkanu. Stopień bieli tkaniny jest bardzo dobry, a końcowy stopień polimeryzacji jest rzędu 2000. W przypadku procesów technologicznych klasycznych, których czas trwania wynosi przeszło 20 godzin, najczęściej stopień polimeryzacji wynosi 1000—1300.

Obróbka w drugiej kąpeli prowadzona w sposób półciągły umożliwia wykorzystanie całej ilości aktywnego chloru zawartego w roztworze pochodnych chlorowych kwasu cyjanurowego. W sposobie tym materiał włókienniczy po pierwszej obróbce i opuszczeniu pierwszej dojrzewalni napawa się roztworem pochodnych chlorowych kwasu cyjanurowego, po czym nawija na trzpień obracający się powoli w ciągu 1—3 godzin. Następnie materiał odwija się, wyciska i pierze przed poddaniem go trzeciej obróbce ciągłej.

Obróbkę wstępną, którą stosuje się w przypadku tkanin surowych, bardzo ciężkich i bogatych w drzewnik, można prowadzić sposobem ciągłym lub półciągłym. Obróbka taka polega na napawaniu produktu włókienniczego roztworem pochodnych chlorowych kwasu cyjanurowego o zawartości aktywnego chloru w ilości 7—10 g/l i o wartości pH doprowadzonej do 4—5. Tkaninę umieszcza się następnie w postaci sfałdowanej w dojrzewalni, albo nawija się na trzpień utrzymywany w powolnym ruchu obrotowym w ciągu 1—3 godzin po czym pierze się na ciepło, płucze, wyciska i poddaje pierwszej obróbce.

Wynalazek wyjaśniono w przytoczonych przykładach, w których podano warunki prowadzenia procesu.

Przykład I. Surową tkaninę lnianą bieli się szerokościowo sposobem ciągłym według wynalazku z szybkością 70 m/min. Tkanina ta wykazuje następujące cechy charakterystyczne: naturalne zanieczyszczenia rozpuszczalne w wodzie 10%, hemiceluloza 13%, średni stopień polimeryzacji 3000, gramatura 200 g/m<sup>2</sup>. I. Obróbka alkaliczna ciągła: tkaninę poddaje się działaniu wrzącej wody, potem napawa roztworem sody żrącej o zawartości 50 g/l i po wyciśnięciu do 100—110% poddaje się parowaniu w atmosferze pary w temperaturze 100°C a następnie dojrzewaniu w postaci sfałdowanej w aparacie „J-Box“ w ciągu 15 minut w tej samej temperaturze.

Po opuszczeniu aparatu „J-Box“, tkaninę pierze się i płucze obficie w pralnicy o 6 kadziach. II. Obróbka ciągła w roztworze pochodnych chlorowych kwasu cyjanurowego: wyciśniętą tkaninę umieszcza się w saturatorze zawierającym kąpiel wodną ogrzewaną do temperatury 50°C o następującym składzie utrzymywanym w proporcjach stałych: kwas tróchlorocyjanurowy (ATCC) 11,1 g/l kąpeli, kwas cyjanurowy (AC) 3,0 g/l kąpeli, wodorowęglan sodowy (BS) 6,1 g/l kąpeli, kwas octowy w ilości potrzebnej do utrzymywania wartości pH = 4,5. Roztwór ten, którego stosunek molowy składników ATCC : AC : BS wynosi 2 : 1 : 3 wykazuje zawartość aktywnego chloru 10 g/l.

Po opuszczeniu saturatora tkaninę wyciska się do około 100%, po czym poddaje dojrzewaniu w drugim aparacie „J-Box“ w temperaturze 50°C w ciągu 15 minut i z kolei pierze we wrzącej wodzie, płucze i wyciska. III. Obróbka ciągła w roztworze alkalicznym nadttlenku wodoru: po skończonej drugiej obróbce, tkaninę umieszcza się w drugim saturatorze zawierającym utleniający wodny roztwór, którego skład utrzymywany w proporcjach stałych jest następujący: 30 ml 30% wodnego

roztworu nadtlenu wodoru w 1 litrze kąpiel, krzemian sodowy 37° Be' 24 g/l kąpiel, wodorotlenek sodowy 6 g/l kąpiel. Tkaninę po opuszczeniu saturatora wyciska się do 100—110%. Po przeprowadzeniu przez wyparkę w temperaturze 100°C tkaninę umieszcza się w postaci sfałdowanej w trzecim aparacie „J-Box“, gdzie poddaje się ją dojrzewaniu w ciągu 15 minut w temperaturze 100°C. Końcowe pranie tkaniny odbywa się w pralni o 5 kadziach, z których dwie pierwsze zasilane są wrzącą wodą.

Po wysuszeniu tkanina wykazuje stopień bieli 90,3% przy czym pomiar stopnia przepuszczalności światła przeprowadzono za pomocą fotokolorymetru w stosunku do bieli  $MgCO_3$  jako wzorca. Stopień polimeryzacji włókna celulozowego jest większy od 1950.

Całkowity czas trwania procesu bielenia wynosi mniej niż 50 minut. Praktycznie jednakowe wyniki otrzymuje się, jeżeli w drugiej obróbce zamiast kąpiel zawierającej pochodne chlorowe kwasu cyjanurowego stosuje się następujące wodne roztwory o wartości  $pH = 4,5$  zawierające około 10 g/l aktywnego chloru, których skład utrzymywany jest w proporcjach stałych oraz utrzymywana jest stała temperatura na poziomie 50°C: A) — kwas tróchlorocyjanurowy (ATCC) 11,1 g/l kąpiel, kwas cyjanurowy (AC) 3,0 g/l kąpiel, węglan sodowy (CS) 4,0 g/l kąpiel, kwas octowy w ilości potrzebnej do utrzymania wartości  $pH = 4,5$ . Stosunek molowy ATCC : AC : CS wynosi 2 : 1 : 1,5. B) dwuchlorocyjanuran sodowy 16,5 g/l kąpiel, kwas fosforowy w ilości potrzebnej do utrzymania wartości  $pH = 4,5$ , C) — dwuchlorocyjanuran potasowy 18,0 g/l kąpiel, kwas mrówkowy w ilości potrzebnej do utrzymania wartości  $pH = 4,5$ .

Przykład II. Tkaninę jutową poddaje się bieleniu sposobem mieszanym półciągłym, według wynalazku, obejmującym obróbkę wstępną w roztworze pochodnych chlorowych kwasu cyjanurowego. I. Obróbka półciąga wstępną w roztworze pochodnych chlorowych kwasu cyjanurowego: surową tkaninę napawa się przez przepuszczanie w kąpiel o tym samym stosunku molowym składników ATCC : AC : BS jak i zastosowano w drugiej obróbce w przykładzie I, przy czym wartość  $pH$  utrzymuje się na poziomie 4,5 przez dodanie kwasu fosforowego. Zawartość aktywnego chloru w roztworze wynosi 15 g/l, a skład utrzymywany w proporcjach stałych jest następujący: kwas tróchlorocyjanurowy (ATCC) 16,7 g/l kąpiel, kwas cyjanurowy (AC) 4,5 g/l kąpiel, wodorowęglan sodowy (BS) 9,2 g/l kąpiel, kwas fosforowy w ilości potrzebnej do utrzymania wartości  $pH = 4,8$ .

Produkt napawany wyciska się do 100%, po czym nawija się na trzpień utrzymywany w powolnym ruchu obrotowym w ciągu 3 godzin w temperaturze 20°C. II. Obróbka alkaliczna ciągła w takich samych warunkach jak w przykładzie I. III. Obróbka ciągła w roztworze pochodnych chlorowych kwasu cyjanurowego: napawanie prowadzi się w kąpiel o składzie takim samym jak kąpiel obróbki wstępnej, po czym dojrzewanie odbywa się w aparacie „J-Box“ w temperaturze 20°C w ciągu 20 minut. IV. Obróbka ciągła w roztworze alkalicznym nadtlenu wodoru: po skończonej obróbce roztworem pochodnych chlorowych kwasu cyjanurowego, tkaninę wypraną we wrzącej wodzie, wypłukaną i silnie wyciśniętą umieszcza się w trzecim saturatorze zawierającym wodny roztwór utleniający, którego skład utrzymywany w proporcjach stałych jest następujący: 30% wodny roztwór nadtlenu wodoru 50 ml/l kąpiel, krzemian so-

dowy (37° B'e) 40 ml/l kąpiel, wodorotlenek sodowy 10 g/l kąpiel.

Po wyciśnięciu, odparowaniu i dojrzewaniu w warunkach opisanych w przypadku trzeciej obróbki w przykładzie I, wyprana i wysuszona tkanina posiada dobry stopień bieli. Wytrzymałość dynamometryczna takiej tkaniny jest zmniejszona o mniej niż 10% w stosunku do jej początkowej wartości, co dowodzi, że stopień depolimeryzacji jest niewielki. Całkowity czas trwania procesu bielenia wynosi około 4 godzin.

Przykład III. Surową tkaninę lnianą z przykładu I poddaje się bieleniu sposobem ciągłym-półciągłym-ciągłym według jednej z odmian sposobu według wynalazku. I. Obróbkę alkaliczną ciągłą prowadzi się w takich samych warunkach jak w przykładzie I. II. Obróbka półciąga w roztworze pochodnych chlorowych kwasu cyjanurowego: tkaninę silnie wyciśniętą napawa się kąpielą w której zawartość aktywnego chloru wynosi około 7 g/l i której skład utrzymywany w proporcjach stałych jest następujący: kwas tróchlorocyjanurowy (ATCC) 8,3 g/l kąpiel, kwas cyjanurowy (AC) 2,2 g/l kąpiel, wodorowęglan sodowy (BS) 4,5 g/l kąpiel, kwas fosforowy w ilości potrzebnej do utrzymania wartości  $pH = 5$ . Stosunek molowy ATCC : AC : BS wynosi 2 : 1 : 3.

Tkaninę po napawaniu wyciska się do 100—110% po czym nawija na obracający się powoli trzpień w ciągu 3 godzin w temperaturze 20°C. III. Obróbka ciągła w roztworze alkalicznym nadtlenu wodoru tkaniny odwiniętej, wypranej we wrzącej wodzie, wypłukanej i wyciśniętej silnie, odbywa się w takich samych warunkach jakie opisano w przykładzie I. Całkowity czas trwania procesu bielenia wynosi 3 godziny 35 minut.

Otrzymany materiał, którego średni stopień polimeryzacji wynosi 2040, ma średni stopień bieli 89,5%, przy czym pomiar stopnia przepuszczalności światła przeprowadzono w stosunku do bieli  $MgCO_3$  jako wzorca za pomocą fotokolorymetru.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób bielenia włókien łykowych przy zastosowaniu alkaliów, chloru i nadtlenu wodoru jako czynników bielących, **znamienny tym**, że surowe włókna po praniu poddaje się kolejnym operacjom obróbki (I) napawa wodną silnie alkaliczną kąpielą i poddaje się działaniu pary wodnej o temperaturze 100°C, (II) poddaje działaniu kąpiel składającej się z wodnego roztworu pochodnych chlorowych kwasu cyjanurowego o wartości  $pH = 4-5$ , przy czym temperatura tej kąpiel wynosi 20—50°C, a zawartość aktywnego chloru 7—15 g/l i następnie (III) alkalicznej kąpiel z nadtlaniem wodoru o temperaturze 70—100°C.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako chlorowane pochodne kwasu cyjanurowego stosuje się kwas tróchlorocyjanurowy w mieszaninie z kwasem cyjanurowym i wodorowęglanem lub węglanem metalu alkalicznego w stosunku molowym 2 : 1 : 3 lub 2 : 1 : 1,5 albo sole metali alkalicznych kwasu dwuchlorocyjanurowego, przy czym wartość  $pH$  kąpiel na poziomie 4—5 utrzymuje się przez dodanie kwasu mineralnego lub organicznego.

3. Sposób według zastrz. 1—2 **znamienny tym**, że obróbkę w pierwszej i trzeciej kąpiel prowadzi się w sposób ciągły, a obróbkę w drugiej kąpiel — w sposób

półciągi, przy czym produkt po pierwszej obróbce, po wyflukaniu i wysuszeniu poddaje się działaniu kąpieli zawierającej wodny roztwór chloropochodnych kwasu cyjanurowego, po czym po wyciśnięciu do 100% w temperaturze 20—50°C nawija się go na trzpień utrzymywany w powolnym ruchu obrotowym w ciągu 1—3 godzin, a następnie poddaje się go obróbce ciągłej.

4. Odmiana sposobu według zastrz. 1—3 stosowana w przypadku bielenia tkanin surowych o dużej zawartości drzewnika, **znamienna tym**, że obróbkę w kąpieli stanowiącej wodny roztwór chlorowych pochodnych kwasu cyjanurowego prowadzi się dwukrotnie, przy czym pierwsza z tych operacji prowadzi się jako obróbkę wstępną przed obróbką kąpielą alkaliczną.