

URZĄD PATENTOWY



D 06 m 15/16

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 25632.

Kl. 8 k, 1.

Tootal Broadhurst Lee Company Limited
(Manchester, Wielka Brytania).

Sposób powiększania odporności tkanin na mięcie.

Zgłoszono 9 września 1935 r.

Udzielono 18 października 1937 r.

Pierwszeństwo: 19 września 1934 r. dla zastrz. 1, 2; 6 lipca 1935 r. dla zastrz. 3 (Wielka Brytania).

Wynalazek dotyczy nasycania tkanin albo innych materiałów włóknistych żywicowymi produktami kondensacji w celu powiększenia odporności tkanin na mięcie.

Zgodnie z wynalazkiem materiał włóknisty przesycany jest roztworem słabo skondensowanego produktu żywcowatego, zawierającego substancję wydzielającą kwasy przy ogrzaniu w obecności roztworu.

Jako związki, wydzielające kwas albo wzmagające kwasowość roztworu po ogrzaniu w obecności materiału włóknistego, można stosować sole amonowe, np. octan, mrówczan, cytrynian, maleinian, winian, szczawian, siarczan, chlorek, fosforan (jednozasadowy, dwuzasadowy albo trójasadowy), etylosiarczan amonu, oleilosiarczan albo oleilosulfonian amonu, oraz

sole amin organicznych, np. jednometyloaminy, dwumetyloaminy, etanoloamin, hydrazyn, cykloheksyloamin i t. d.

Można także stosować inne rodzaje związków, uwalniających kwas przy ogrzewaniu wskutek hydrolizy lub dysocjacji, np. octan albo winian glinu, stosowany jednak związek nie powinien uniemożliwiać przesycania włókien cieczą przesycającą.

Według wynalazku, ostateczne ogrzewanie, mające na celu uczynienie materiału żywcowatego nierozpuszczalnym, może być uskuteczniane przez bezpośrednie zetknięcie go z parą wodną.

Przy stosowaniu produktów kondensacji mocznika z aldehydem mrówkowym najlepiej jest przygotowywać roztwór o stosunku cząsteczkowym mocznika do al-

dehydu mrówkowego = 1 : 1,6; oprócz tego wskazana jest rzeczą, aby roztwór taki posiadał lepkość 5 do 7 centipoise'ów (w temperaturze 20°, lepkość wody = 1), przy gęstości 32° do 35°Tw, jeśli używa się 40%-owego roztworu aldehydu mrówkowego.

Jeżeli gęstość wynosi poniżej 30°Tw, np. przy stosowaniu 30%-owego roztworu aldehydu mrówkowego, to lepkość winna wynosić około 3,5 do 5 centipoise'ów. Tego rodzaju produkty kondensacji składają się głównie z jednometylolo- i (lub) dwumetylolo-mocznika. Okazało się, że w takich roztworach wolny, a zwłaszcza mocny kwas powoduje strącanie się dalszego produktu kondensacji, natomiast jeżeli zastąpi się kwas odpowiednią solą amonową, otrzymuje się roztwór bardziej stały. Sól amonowa wyzwala kwas podczas suszenia i ogrzewania lub też podczas samego procesu ogrzewania. Można więc dodawać takie ilości substancji wydzielających kwas, które po ogrzewaniu wydzielą większe ilości kwasu, niż można by było dodać bezpośrednio w postaci wolnego kwasu do roztworu, albo też można stosować sól kwasu mocniejszego od kwasu, którego można bezpośrednio dodać do roztworu. Ostateczne ogrzewanie, potrzebne do uczynienia żywicy nierozpuszczalną, można więc uskutecznić w czasie krótszym i w niższej temperaturze, niż przy stosowaniu wolnego kwasu. Przy wytwarzaniu materiałów włóknistych, odpornych na mięcie, należy dbać o to, by roztwór przesycający nie był całkowicie skondensowany, albowiem w przeciwnym razie ciężar cząsteczkowy produktu kondensacji będzie tak duży, że cząsteczka nie będzie mogła przeniknąć do wnętrza włókna; substancja wydzielająca kwas nie powinna strącać produktu kondensacji, ilość zaś kwasu nie powinna być tak wielka, aby wywoływała niepożądane rozciąganie się tkaniny w czasie ostatecznego ogrzewania, które winno odbywać się

w czasie jak najkrótszym i w możliwie najniższej temperaturze, jeżeli się chce osiągnąć prostotę pracy i większą wydajność.

Nie należy również dopuścić do tego, aby kondensacja materiału żywcowego przekroczyła pewien stopień przed przesycaeniem; w przeciwnym razie podczas suszenia zajdzie niepożądana strata aldehydu mrówkowego.

Wreszcie ilość substancji wydzielającej kwas winna być wystarczająca do wywołania nierozpuszczalności znacznej części materiału żywcowatego w warunkach ostatecznego ogrzewania.

Przykład I. 100 g mocznika rozpuszcza się w 200 cm³ zubożonego technicznego roztworu aldehydu mrówkowego (40%-owego), po czym mieszaninę zakwasza się do $p_H = 4,5$ kwasem winowym. Roztwór ten można rozcieńczyć do stężenia 60%, 70%, 80%, 90%; może on być utrzymywany w ciągu 5 godzin w temperaturze 15° — 16°. Po kondensacji na zimno w ciągu 2 do 5 godzin roztwór rozcieńcza się dalej aż do 50% pierwotnego stężenia (obliczonego na pierwotną pełną zawartość 100 g mocznika, 200 cm³ 40%-owego roztworu aldehydu mrówkowego), po czym dodaje się 2 — 3 g $NH_4H_2PO_4$ na każde 100 cm³ stężonej mieszaniny. Soli tej można dodać w postaci roztworu w wodzie użytej do rozcieńczenia.

Tkaniny nasycą się tymi roztworami, wyżyma, suszy w niskiej temperaturze, najkorzystniej poniżej 110°, ogrzewa przez 2 minuty w temperaturze 120°, przemycza i wykańcza w zwykły sposób.

Wspomniane roztwory o stężeniu 60 do 90% można również ogrzać do temperatury 70 — 80°, a następnie szybko studzić. Zbędne jest wtedy pozostawianie go na dłuższy czas w niskiej temperaturze.

Przykład II. 100 g mocznika rozpuszcza się w 200 cm³ zubożonego 40%-owego roztworu aldehydu mrówkowego.

Roztwór kondensuje się w spokoju w ciągu od 3 do 20 godzin w zwykłej temperaturze, po czym rozcieńcza go się do 50%-owego stężenia i dodaje 2 do 3% jednozasadowego fosforanu amonowego (w przeliczeniu na roztwór stężony). Tkaninę nasycy się, wyżyma i suszy, najlepiej w temperaturze poniżej 110°. Podczas tego suszenia sól amonowa przechodzi w wolny kwas, przy czym jest ważną rzeczą sprawdzenie stopnia skuteczności tego przetworzenia przed przystąpieniem do ostatecznego ogrzewania. Lepiej jest, aby kwasowość przesyconego i wysuszonego materiału wynosiła $p_H = 4,5$. Następnie materiał ogrzewa się przez 2 minuty do temperatury 120° albo przez 1 minutę do 140° — 150°. Można także zastąpić pierwszorzędowy fosforan amonowy dwoma albo trzema procentami winianu amonu; w tym przypadku przesycony i wysuszony materiał ogrzewa się przez dwie minuty do temperatury 170°.

Ogrzaną tkaninę pierze się przez 5 minut w 0,5%-owym roztworze mydła, płucze dobrze wodą i suszy w zwykły sposób.

Jedno doświadczenie dało po dwudziestu godzinach dla lepkości stężonej mieszaniny wartość 6,5 centipoise'ów (lepkość wody = 1). Przy staniu roztwór nie żelatynuje się, lecz wydziela kryształy o punkcie topienia 126°. Kryształy te można stosować w roztworze wodnym o stężeniu 20—25% wagowych w sposób, podobny do sposobu stosowania opisanego rozcieńczonego roztworu, przy czym ilość katalizatora wynosi 2 — 4% ilości ciała stałego. Stosowanie wolnego kwasu nie jest wskazane ze względu na to, że może on spowodować wytrącenie się osadu.

Produkt krystaliczny z obojętnej mieszaniny reakcyjnej daje dwumetylolomocznik o znacznej rozpuszczalności, co posiada duże znaczenie, ponieważ można wytwarzać proszki nadające się do wytwarzania roztworów przesycających.

Po ostatecznym ogrzaniu materiałów w celu nadania im odporności na mięcie można je prać albo wykańczać według dowolnych znanych sposobów, zarówno mechanicznych, jak i chemicznych, np. produkt można traktować czynnikami powodującymi pęcznienie albo substancjami, reagującymi z celulozą lub z produktem kondensacji albo z jednym i drugim.

Przykład III. Materiał, składający się w całości albo w części z jedwabiu sztucznego, nasycy się odpowiednio rozcieńczonym roztworem produktu kondensacji o małej lepkości, przygotowanego za pomocą alkalicznego katalizatora, a następnie zmieszanego z substancją wydzielającą kwas, np. $NH_4H_2PO_4$. Na przykład, 15 kg mocznika rozpuszcza się w 33 kg zobojętnionego 40%-owego roztworu aldehydu mrówkowego i dodaje 1,3 l wodorotlenku amonu (o gęstości 0,88). Mieszaninę albo ogrzewa się do wrzenia i szybko studzi, albo pozostawia w temperaturze pokojowej przez 3 do 6 godzin. W tych warunkach lepkość wynosi zazwyczaj od 5 do 7 centipoise'ów (lepkość wody = 1).

Następnie rozcieńcza się mieszaninę do 50 — 60% i dodaje odpowiedniego katalizatora, np. 1,5% kwasu winowego albo 2 — 3% pierwszorzędowego fosforanu amonu, przeliczonego na mieszaninę stężoną. Materiał nasycy się, wyżyma i dokładnie suszy w temperaturze najlepiej nie przekraczającej 110° dopóki, w przypadku stosowania substancji wydzielających kwasy, nie osiągnie się kwasowości $p_H = 4,5$.

Następnie ogrzewa się materiał przez 2 minuty do temperatury 170° w przypadku stosowania winianu lub przez 1 minutę do 140 — 150° albo przez 2 minuty do temperatury 120° w przypadku stosowania fosforanu. Można także skutecznie ogrzewanie przez przesuwanie materiału przez komorę, zawierającą parę wodną, w podobnych warunkach co do czasu i temperatury. Po ogrzewaniu materiał pierze się.

suszy i wykańcza według znanych sposobów.

W przypadku parowania w niskiej temperaturze okazało się, że trwałość, giętkość i chwyt materiałów były znacznie lepsze, niż w podobnych próbkach, w których kondensację uskuteczniało za pomocą walców, komór z gorącym powietrzem i t. d. Materiały bawełniane można także traktować w powyższy sposób, jednak z mniejszą korzyścią, niż w przypadku jedwabiu sztucznego.

Przykład IV. 1 mol mocznika miesza się w niskiej temperaturze z 1,1 mola aldehydu mrówkowego w postaci 40%-owego roztworu po dodaniu dostatecznej ilości ługu (wodorotlenku sodu) w celu uzyskania zasadowości $n/100$.

360 g mocznika miesza się z 500 cm³ obojętnego 40%-owego roztworu aldehydu mrówkowego i 5 cm³ normalnego roztworu wodorotlenku sodu. Mieszaninę oziębia się do 20°, miesza przez 6 godzin i daje odstać (bez chłodzenia) przez dalsze 18 godzin; zaczyna się wydzielać krystaliczny jednometylolomocznik. Dalsze oziębianie cieczy dało całkowitą wydajność 75% jednometylolomocznika o punkcie topnienia 110°.

Ze względu na wielką nietrwałość tej substancji w kwaśnym roztworze lepiej jest stosować wydzielające kwas katalizatory, których wodne roztwory nie są kwaśne, np. fosforan trójamonowy (ogrzewanie przez 2 minuty w temperaturze 110° — 120° albo przez 1 minutę w 140° — 150°) albo winian amonu (ogrzewanie przez 2 minuty w temperaturze 170°).

28 g tego jednometylolomocznika rozpuszczono w 75 cm³ wody i dodano 1 g trzeciorzędowego fosforanu amonu. Materiał włókienniczy nasyciono, nadmiar cieczy usunięto i materiał wysuszono w niskiej temperaturze. Następnie ogrzewano go przez 2 minuty w temperaturze 120°.

Czas trwania i temperatura ostatecznej kondensacji mogą ulegać zmianom bez ujemnego wpływu na skuteczność sposobu według wynalazku. Można też zastosować inne żywice, np. żywice otrzymane z cyjanianu amonu, tiomocznika, biuretu, fenolu, adipamidu, dwucyjanodwuamidu, rodanku amonu i t. d. Jako materiały początkowe do wytwarzania żywic nadają się szczególnie metylomoczniki albo same, albo w odpowiedniej mieszaninie z mocznikiem i aldehydem mrówkowym, albo bez nich. W przypadku mieszanin, przygotowywanych w temperaturze pokojowej, można dodawać soli amonowych przed kondensacją albo podczas niej, byle tylko mieszaniny miały odczyn obojętny lub zasadowy.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób powiększania odporności tkanin na mięcie przez nasycanie ich roztworem produktu częściowej kondensacji i ogrzewanie w celu uczynienia żywicy nierozpuszczalną, znamienny tym, że do produktu kondensacji dodaje się substancji wydzielającej kwas podczas ogrzewania, najlepiej soli amonowej mocnego kwasu.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że do nasycania stosuje się roztwór produktu kondensacji mocznika z aldehydem mrówkowym, składający się przeważnie z jednometylo- i dwumetylolomocznika.

3. Sposób według zastrz. 1 — 2, znamienny tym, że ostateczne ogrzewanie uskutecznia się przez doprowadzanie pary wodnej do bezpośredniego zetknięcia się z tkaniną.

Tootal Broadhurst Lee
Company Limited.

Zastępca: Inż. M. Brokman,
rzecznik patentowy.

