



SUOMI—FINLAND

(FI)

**Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen**

**[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 58163**

C (45) Patentti myönnetty 10 12 1980
Patent meddelat

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ C 23 C 3/02, D 06 M 11/18

(21) Patentihakemus — Patentansökan 2301/74

(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag 01.08.74

(23) Aikupäivä — Giltighetsdag 01.08.74

(41) Tullut julkaisuksi — Blivit offentlig 02.02.75

(44) Nähtäväksi panon ja kuul.julkaisun pvm. —
Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 29.08.80

(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet 01.08.73

Ranska-Frankrike(FR) 73/28614

(71) Rhone-Poulenc-Textile, 5, Avenue Percier, 75008 Paris, Ranska-Frankrike(FR)

(72) André Arzac, Vernaison, Ranska-Frankrike(FR)

(74) Oy Kolster Ab

(54) Menetelmä polyamidista valmistettujen tuotteiden antistaattisten ominaisuuksien parantamiseksi - Förfarande för förbättrande av antistatiska egenskaper av alster framställda av polyamid

Keksinnön kohteena on menetelmä polyamidista valmistettujen tuotteiden varsinkin tekstiilituotteiden antistaattisten ominaisuuksien parantamiseksi.

Keksintö soveltuu erityisesti lankoihin, joista valmistetaan lattianpäällysteitä kuten mattoja ja kokolattiamattoja, seinäpintojen päällysteitä ja vaatekappaleita.

On huomattu, että nämä tuotteet, mikäli niillä ei ole hyviä antistaattisia ominaisuuksia, likaantuvat hyvin nopeasti, sillä ne vetävät puoleensa pölyhiukkasia, jotka ovat varautuneet sähköisesti, kun ne ovat hankautuneet toisiaan vasten ollessaan suspendoituneina ilmassa; niiden puhdistaminen on sen vuoksi vaikeaa, koska lika pysyy kiinni niiden pinnassa ja irtoaa vain vaikeasti. Niiden käyttämisen tekee hankalaksi myös se seikka, että koskettaessaan pintaa, joka ei ole antistaattinen, käyttäjä saa usein sähköiskuja, jotka joutuvat staattisen sähköön akkumuloitumisesta; turvallisuussyistä on sen vuoksi välttämätöntä käyttää antistaattisia tuotteita. Keksinnön mukaisesti valmistettuja tuotteita käytetään

paitsi edellä mainittujen hyödyllisten ominaisuuksiensa ansiosta, myös niiden hyvin johtokyvyn vuoksi eräällä erikoisalalla, nimittäin lämpötuotteiden valmistukseen (lattian päällystykseen, lämpölattioihin, lämpövaatteisiin, jne...).

Eräs, jo kauan tunnettu metalloimismenetelmä perustuu siihen, että esineet käsitellään metallisuolan liuoksella, sen jälkeen metallisuola pelkistetään metalliksi käsittelemällä pelkistävällä aineella. Mutta metallikerroksella on se haittapuoli, että se kiinnittyy heikosti käsiteltyyn esineeseen. On esitetty erilaisia ratkaisuja tämän haitan poistamiseksi; voidaan esimerkiksi lisätä, kuten amerikkalaisessa patentissa 3 058 845, paisuntaa edistäviä aineita metallisuolakylpyyn tai suorittaa esikäsitteleminen ranskalaisen patenttihakemuksen 2 002 131 mukaisesti hermistämällä käsiteltävä pinta. Eräässä toisessa menetelmässä, joka on samoin hyvin tunnettu ja kuvattu esimerkiksi amerikkalaisissa patenteissa 2 303 871 ja 2 355 933 ja ranskalaisissa patenttihakemuksissa 2 002 131 ja 2 108 024, suoritetaan tuotteen esikäsitteleminen pelkistävällä aineella, sen jälkeen se käsitellään metallisuolan liuoksella, mutta metallisuolan liuokseen on lisättävä vielä toista pelkistävää ainetta, jotta näiden menetelmien avulla saataisiin hyviä tuloksia, tai käsiteltävä pinta on edeltä käsin aktivoitava.

Kaikki nämä menetelmät ovat monimutkaisia, koska ne vaativat joko kaksi käsittelyvaihetta, jolloin kylvyt sisältävät erilaisia tuotteita, tai vähintään kolme vaihetta, joihin liittyy lisävaiheena aktivoiminen: toisaalta metalli ei kiinnity aina hyvin käsiteltyyn tuotteeseen.

Nyt on keksitty yksinkertainen, taloudellinen ja nopea menetelmä, jonka avulla metalli saadaan kiinnittymään lujasti käsiteltyyn tuotteeseen.

Keksinnölle on tunnusomaista, että näitä tuotteita käsitellään pelkistimenä käytetyn polyfenolin 1-30-paino-%:isella vesiliuoksella lämpötilassa huoneen lämpötilan ja 90°C:n välillä, jolloin polyfenoliliuos vaikuttaa paisuttavasti artikkeleihin, ja että niitä sen jälkeen käsitellään ammoniakaalisella hopeanitraattiliuoksella.

Keksinnön toteutukseen soveltuvat tuotteet voivat olla muodoltaan erilaisia, kuten esimerkiksi kuituja, jatkuvia lankoja, kuitusäikeitä, vanua, kalvoja, kankaita, trikoota tai ei-kudottuja kankaita. Ne voivat olla kokonaan tai osittain polyamidia, mitä tahansa tunnettua polyamidia, jotka voidaan muotoilla, josta voidaan tehdä lankoja tai kalvoja, kuten amonohapon johdannaisia, laktaameja tai niiden johdannaisia, tai ne voivat muodostua suunnilleen ekvimolaarisista määristä vähintään yhtä diamiinia ja vähintään yhtä kahdenarvoista happoa tai jostakin sen johdannaisesta; nämä yhdisteet voivat olla joko alifaattisia tai aromaattisia. Voidaan käyttää myös kopolymeerejä, näiden polymeerien seoksia joko keskenään tai muiden polymeerien kanssa.

Keksinnön mukaisesti annetaan käsiteltävän tuotteen joutua pelkistävän aineen, joka on polyamidin paisuntaa edistävää ainetta, vaikutuksen alaiseksi. On todettu, että polyfenolit, kuten ortofenoli, 1,4-difenoli, trihydroksi-1,3,5-bentseeni, ovat sopivia pelkistimiä näissä olosuhteissa ja soveltuvat erikoisen hyvin menetelmän toteuttamiseen. Tuotetta käsitellään seuraavalla tavalla:

Tuote saatetaan polyfenolin vaikutuksen alaiseksi käyttämällä klassillista kyllästysmenetelmää, esimerkiksi upottamalla se vesiliuokseen, joka sisältää tavallisesti 1-30 painoprosenttia polyfenolia. Jos prosenttimäärä on tätä korkeampi, on polyfenolin vaikutus liian voimakas ja saa aikaan polyamidin vahingoittumisen. Kyllästäminen suoritetaan lämpötilassa, joka on ulkoilman lämpötilan ja 90^o:een C välillä, edullisesti välillä 40-80^oC. Sen jälkeen poistetaan polyfenolin ylimäärä huuhtomalla nopeasti tislattulla vedellä 60^o:ssa C tai kuivaamalla klassillisella tavalla.

Tämän jälkeen tuotetta käsitellään keksinnön mukaisesti hopeanitraatin ammoniakkiliuoksella, joka sisältää tavallisesti 1-10 painoprosenttia, edullisesti 2-3 painoprosenttia hopeanitraattia. Tämä liuos valmistetaan klassillisella tavalla siten, että hopeanitraattiliuokseen lisätään ammoniakkiliuosta siten, että lopullinen liuos sisältää 3-4 moolia ammoniakkia (edullisimmin 3,5 moolia) hopeanitraattimoolia kohti. Tuote upotetaan liuokseen, jonka lämpötila on nostettu tavallisesti 50-90^o:seen C, ja sen annetaan olla siellä vaihtelevan pituisen ajan, esimerkiksi vain joitakin sekunteja. Sen jälkeen tuote huuhdotaan juoksevalla vedellä sekoittaen, sen jälkeen kuivataan tavalliseen tapaan.

Kyseessä olevalla keksinnöllä on seuraavia etuja: sen toteuttaminen on yksinkertaista, koska se sisältää vain kaksi käsittelyvaihetta; se on nopea, koska tuotteiden reaktioaika on lyhyt; se on talludellinen, koska käytetyt liuokset eivät ole konsentroituja (polyfenolin liuos voidaan vielä käyttää useaan kertaan regeneroinnin jälkeen); ja lopuksi muodostunut hopeakerros kiinnittyy voimakkaasti käsiteltyyn artikkeliin.

Seuraavat esimerkit on annettu keksinnön valaisemiseksi.

Esimerkki 1

Upotetaan polyheksametyyleeni-adipamidikuituja, 22 dtex (20 den), pituus 70 mm, vesiliuokseen, joka sisältää 20 painoprosenttia 60-asteista ortodifenolia, yhdeksi minuutiksi. Kylpy on suhteessa 1:20. Sen jälkeen kuidut huuhdotaan tislattulla 60-asteisella vedellä 10 sekunnin ajan ja kuivataan 1 minuutin ajan.

Kuidut upotetaan 2,5-painoprosenttiseen ammoniakaaliseen hopeanitraattiliuokseen yhdeksi minuutiksi 60^o:ssa C; Kylvyn suhde on 1:20. Ne pestään juoksevalla vedellä, joka on ympäristön kanssa saman lämpöistä 2 tai 3 minuutin ajan; ne kuivataan kuivausuunissa, jossa on tuuletus, lämpötilassa 80^oC 1 tunnin ajan.

Antistaattisia ominaisuuksia voidaan tutkia Rotschild-elektrometrin avulla, joka on tyyppiä R 1020, jolla mitataan aika, jonka kuluessa sähkö purkautuu puoliksi näytteestä, joka muodostuu 1,5 g:sta kuituja, joihin on etukäteen johdettu 100 V varaus seuraavalla tavalla: elektrometriin kiinnitetään elektrodi, jolla mitataan vastus, näyte jännitetään kahden kiristysholkin väliin ja siihen johdetaan 100 V jännite; mitataan aika sekunneissa, jonka kuluessa sähkö purkautuu näytteessä 50 V:iin.

Kokeet suoritettiin kuitunäytteellä, jota oli käsitelty keksinnön mukaisen menetelmän mukaisesti ja identtillä vertailunäytteellä, jota ei oltu käsitelty, ja saatiin seuraavat tulokset:

- Varauksen puoliintumiseen kuluva aika: käsitelty näyte: 0 sek.
: vertailunäyte: 645 sek.

Kyseessä olevan keksinnön mukaisen menetelmän avulla hopeoidut kuidut omaavat hyvät antistaattiset ominaisuudet.

Esimerkki 2

Upotetaan jatkuvaa polyheksametyyleeni-adipamidi-lankaa, 17dtex (15 den), yksisäikeistä, poikkileikkaukseltaan kolmikulmaista, vesiliuokseen, joka sisältää 20 painoprosenttia 60-asteista ortodifenolia, 10 minuutin ajaksi. Kylpy on suhteessa 1:20. Lanka huuhdotaan ja kuivataan kuten esimerkissä 1, sen jälkeen se upotetaan 2,5-prosenttiseen ammoniakkaaliseen hopeanitraattiliuokseen yhdeksi minuutiksi lämpötilassa 60°C. Kylpy on suhteessa 1:20. Pestään ja kuivataan kuten esimerkissä 1.

Rotschild-elektrometrillä mitataan staattinen sähkövaraus, jonka lanka on saanut, seuraavalla tavalla:

- Mittauksen periaate:

Langalle annetaan staattinen sähkövaraus hankaamalla sitä voimakkaasti kiinteätä kappaletta vasten. Se kiertyy sen jälkeen metallisen eristetyn väkipyörän ympäri, joka liittyy harjan välityksellä elektrometriin, joka osoittaa volteissa potentiaalieron, joka johtuu sähköistyksestä.

- Menetelmä:

Testattavan langan annetaan lähteä purkautumaan ja se joutuu koukuilla varustettuun vetotankoon, jossa se saa staattisen sähkövarauksen. Sen jälkeen se kiertyy alumiinista tehdyn taljan ympärille, joka on eristetty alustasta bakeliittisydämen avulla, joka on asetettu taljan rungon ja akselin väliin. Grafiittinen harja saa sähköä taljan sinkilöihin ja johtaa sen elektrometriin. Elektrometri varautuu ennen maadoittumistaan jaksottain joka kahdeksas sekunti. Tämä varausaika on riittävä, niin että osoitin stabilisoituu ja siitä voidaan ottaa lukema.

- Olosuhteet työn aikana:

Langan kulkunopeus on 300 m/min. Langan jännitys on 10 g. Työskentely tapahtuu sfäärissä, jossa lämpötila on välillä 21-24°C ja hygrometrin lukema

vaihtelee 45 - 55 %:n välillä.

- Tulokset:

Käsittelystä langasta saatuja tutkimustuloksia, jotka luettiin elektrometrin asteikolta, kunnes saatiin jaksottain joka toinen minuutti sama arvo, verrattiin identtisen, ei hopeoidun langan tutkimuksesta saatuihin vastaaviin arvoihin:

- varaus: käsitelty lanka : 0 V.

: käsittelemätön lanka : 2 000 V.

Käsitelty lanka, jossa ei ole sähkövarausta, omaa hyvät antistaattiset ominaisuudet:

Esimerkki 3

Käsitellään jatkuva polykaprolaktaami-lankaa, 78 dtex (70 den) 16-säikeistä kuten esimerkissä 1, mutta ortodifenolin vesiliuos sisältää 10 painoprosenttia ortodifenolia. Mitataan varauksen puoliintumisaika langassa kuten edellä. Nämä tulokset ovat seuraavat:

- Käsitellyn langan varauksen puoliintumiseen kuluva aika: 0 sek.

Käsittelemättömän langan varauksen puoliintumiseen kuluva aika: 480 sek.

Esimerkki 4

Käsitellään polyheksametyyleeni-adipamidi-kuituja, 22 dtex (20 den) kyllästetyllä 1,3,5-trihydroksibentseenin vesiliuoksella ympäristön lämpötilassa, 2 tunnin ajan; kylpy on suhteessa 1:20. Kuidut pestään tislatus vedellä, jonka lämpötila on 60°C; ne kuivataan ja upotetaan sitten 10-prosenttiseen ammoniakaaliseen hopeanitraattiliuokseen 2 tunniksi ympäristön lämpötilassa. Ne pestään, kuivataan ja kuidut tutkitaan kuten esimerkissä 1. Saatiin seuraavat tulokset:

- Käsiteltyjen kuitujen varauksen puoliintumiseen kuluva aika: 1 sek,

- Käsittelemättömien kuitujen varauksen puoliintumiseen kuluva aika: 645 sek.

Esimerkki 5

Käsitellään polyheksametyyleeni-adipamidi-kuituja, 22 dtex, (20 den) vesiliuoksella, joka sisältää 20 painoprosenttia 1,4-difenolia, jonka lämpötila on 60°C, yhden minuutin ajan. Kuituja kuivataan 1 minuutin ajan ja sitten ne upotetaan 10-painoprosenttiseen ammoniakaaliseen hopeanitraattiliuokseen 1 minuutiksi lämpötilassa 60°C. Huuhdotaan, kuivataan ja kuidut tutkitaan kuten esimerkissä 1; saadut tulokset ovat seuraavat:

- Käsiteltyjen kuitujen varauksen puoliintumiseen kuluva aika: 0 sek.

- Käsittelemättömien kuitujen vast.aika: 645 sek.

Patenttivaatimus:

Menetelmä polyamidista valmistettujen tuotteiden antistaattisten ominaisuuksien parantamiseksi, t u n n e t t u siitä, että näitä tuotteita käsitellään pelkistimenä käytetyn polyfenolin 1-30-paino-%:isella vesiliuoksella lämpötilassa huoneen lämpötilan ja 90°C:n välillä, jolloin polyfenoliliuos vaikuttaa paisuttavasti artikkeleihin, ja että niitä senjälkeen käsitellään ammoniakkaalisella hopeanitraattiliuoksella.

Patentkrav:

Förfarande för förbättrande av de antistatiska egenskaperna av alster framställda av polyamid, k ä n n e t e c k n a d därav, att man behandlar dessa alster med en 1-30-vikt-%:ig vattenlösning av polyfenol använt såsom reduktionsmedel, mellan omgivningens temperatur och 90°C, varvid lösningen av polyfenol befrämjar svällningen av alstren, och att man därefter behandlar dem med en ammoniakalisk silvernitratlösning.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Iso-Britannia-Storbritannien(GB) 330 677.
USA(US) 2 351 940, 2 986 480.