

Wydano 1 kwietnia 1942

URZĄD PATENTOWY
w WARSZAWIE DO68 3/02
OPIS PATENTOWY

Nr 30281

Kl. 8 i, 1

Ehrhart Franz, Lipsk

Sposób bielenia

Zgłoszono 20 stycznia 1936

Udzielono 2 stycznia 1942

Pierwszeństwo: 30 grudnia 1935 (Niemcy)

Wynalazek niniejszy dotyczy uszlachetniania, zwłaszcza bielenia wrażliwego materiału, a mianowicie przede wszystkim materiałów włóknistych, a spośród nich szczególnie włókien zwierzęcych z włosiem, żywym włócznią. Jako środki bielące, zgodnie z wynalazkiem niniejszym, stosuje się nadtlenek wodoru oraz takie środki bielące, które zawierają grupy — *OOH* względnie *OOMe* (*Me* oznacza potasowiec albo anion równowartościowy). Spośród nich można wymienić kwasy nadkarbonowe, nadfosforowe, kwasy nadsulfonowe oraz kwasy typu kwasu Caro pochodzenia nieorganicznego i organicznego.

Takie środki bielące stosuje się w znacznym stopniu do bielenia materiałów sztucz-

nych i naturalnych. Niestety jednak w dotychczasowych procesach tego typu okazuje się, że następuje znaczne uszkodzenie bielonego materiału, gdyż materiał ten w stanie wybielonym nie wykazuje zupełnie trwałości i podobnych właściwości mechanicznych, jak poprzednio, a także chemiczne jego właściwości zostają w znacznym stopniu zmienione przeważnie w niepożądanym kierunku. W opisie niniejszym nie będą rozważone przyczyny tego zjawiska. W każdym razie jednak uniknięcie tych uszkodzeń stanowi znaczny postęp techniczny.

Wynalazek polega na tym, że kąpiel albo materiał porusza się. W ten sposób unika się przede wszystkim miejscowego

zubożenia kąpieli w środek bielący, ponadto wystarcza znacznie mniejsze stężenie środka bielącego oraz można szybciej bielić, tak iż materiał zostaje w znacznym stopniu ochroniony.

Zgodnie z wynalazkiem niniejszym stosuje się przy tym środek bielący korzystnie w kąpieli całkowicie utrwalonej, ponieważ w przeciwnym razie wobec zwiększonego ruchu kąpieli mogłoby nastąpić większe zużycie środka bielącego.

Trwałość tę osiąga się w sposób następujący. Przede wszystkim należy unikać bezwarunkowo zbyt dużej wartości p_H ; jako regułę należy przyjąć zasadę, że papier fenolo-ftaleinowy nie powinien różowieć. Kąpiel kwaśna jest zawsze całkowicie trwała, jednakże pewne kwasy, zwłaszcza siarkowy, solny i azotowy, wykazują znaczne wady, tak iż korzystniej jest unikać stosowania ich. Dalej całkowitą trwałość w podanych granicach można osiągnąć również za pomocą obecności pewnych anionów o dużej cząsteczce. Te aniony należą do związków zwanych aniono-czynnymi (kapilarnie czynnymi). Można tu podać następujące przykłady: sól sodową kwasu dodekanolosulfonowego, sól sodową kwasu oktaecenoylometyloaminoetanosulfonowego, sól sodową albo potasową kwasu izobutylo-naftalenosulfonowego.

Według wynalazku niniejszego celowe jest również traktowanie materiału takimi kąpielami możliwie najkrócej, aby osiągnąć działanie możliwie najrównomierniejsze. Odbywa się to korzystnie podczas bielenia ciągłego, to jest bielenia, przy którym środek bielący oraz pozostałe dodatki kąpieli są stale uzupełniane w miarę ich zużycia i postępu bielenia, ponieważ można przy tym z całą pewnością uniknąć nawet zubożenia miejscowego; prócz tego wystarcza znacznie mniejsza ilość środka bielącego.

Bielenie ciągłe może być dokonywane przez poruszanie materiału albo kąpielą, można jednakże wprowadzić w ruch zarówno

materiał, jak i kąpiel. W ostatnio podanym przypadku otrzymuje się doskonałe wyniki poruszając kąpiel i materiał w przeciwnych kierunkach, gdyż świeża albo tylko co zregenerowana kąpiel, a więc w każdym razie kąpiel o stosunkowo dużym stężeniu, styka się przy tym z materiałem znacznie podbielonym już, podczas gdy materiał niewybielony styka się ze znacznie zużytymi już częściami kąpieli. Jest rzeczą znaną, że początek bielenia następuje bardzo łatwo, wybielenie zaś ostateczne wymaga nieraz dużego trudu.

Podane utrwalacze można oczywiście uzupełniać albo też można wspomagać ich działanie za pomocą utrwalczy i przeciwkatalizatorów znanego rodzaju. Można tu wymienić koloidy, jak klej, żelatynę, zol kwasu krzemowego albo żel tego kwasu, garbniki pochodzenia naturalnego lub sztucznego, pewne związki wodorotlenowe, zwłaszcza działające jako przeciwkatalizatory, jak cukier, mannit, fenole.

Obrabiany materiał może podczas bielenia przenosić na siebie pewne aktywatory, a więc pewne sole metali, albo takie związki, które jak mydło mogą na włóknie zwiększać wartość p_H , a także enzymy i fermenty. Ważną jest rzeczą oczywiście, by związki takie nie przechodziły do kąpieli albo też w niej zostawały unieszkodliwione. W tym przypadku kąpiel może zawierać przeciwkatalizatory, np. fluorki, cyjanki, aldehyd mrówkowy, anilinę.

Jest rzeczą jasną, że rodzaj utrwalacza musi być dostosowany do materiału. A więc okazało się, że włókno roślinne powinno być bielone w środowisku kwaśnym, gdyż, jak wiadomo, kąpiele zasadowe bardzo mocno naruszają to włókno, zwłaszcza jeśli zawierają czynny tlen. Bawełnę i podobne materiały można bielić przy większych wartościach p_H , jednak należy wziąć pod uwagę, że we włóknach twardych zostaje przy tym zmieniony skład włókna, np. stracone zostają pentozany, woski i podobne sub-

stancje decydujące o charakterze danych włókien, a więc również i tutaj należy pracować przy możliwie małych wartościach p_H i uwzględniać pewne ewentualne skutczenie włókien.

W sposób szczególny nadtlenek wodoru w roztworach o małych wartościach p_H zachowuje się inaczej, niż w roztworach o dużej wartości p_H , co należy przede wszystkim przypisać temu, iż sole nadtlenu wodoru są solami kwasu prawdziwego, natomiast wolny nadtlenek wodoru jest tylko pseudokwasem.

Poniżej rozważono bielenie materiału zwierzęcego, a więc wełny. Znaczna wrażliwość wełny na działanie zasad jest znana. Ponieważ punkt izoelektryczny, to jest stan jej najśłabszej wrażliwości, leży około wartości p_H równej 5,6, więc należy posługiwać się roztworami wykazującymi podobną wartość p_H . Jednakże dotychczas nie można było oczekiwać jeszcze nigdy dobrego wybielenia w tym przedziale wartości p_H . Jak stwierdzono, było tak wskutek tego, że w roztworze kwaśnym może zajść łatwo reakcja uboczna, przebiegająca obok bielenia i mogąca się wysunąć na pierwszy plan, jest nią „żółknienie”. Występuje ono zwłaszcza przy zastosowaniu wolnego kwasu siarkowego, a poza tym solnego i azotowego, słabiej zaś przy użyciu pozostałych kwasów nieorganicznych, a najślabiej przy zastosowaniu kwasu fosforowego. Natomiast bardzo dobrymi w użyciu są kwasy organiczne. Doskonałym okazał się kwas szczawiowy, a oprócz tego mlekowy, winowy i cytrynowy. Wystarcza już przeważnie obecność anionów tego rodzaju. Gdyby pomimo to wystąpiło pewne żółknienie, to można je rozjaśnić korzystnie przez krótkotrwałe traktowanie roztworem zasadowym, ewentualnie zasadową kąpielą bielącą. Podczas krótkiego czasu obróbki, potrzebnego do tego celu, w praktyce nie występuje żadne wyraźniejsze uszkodzenie włókna.

Poruszanie kąpieli albo bielonego mate-

riału powoduje skrócenie czasu bielenia, gdyż nie może nastąpić zubożenie w pobliżu miejsc zużycia właściwego środka bielącego, nie potrzeba więc stosować zbyt mocnych kąpieli, gdyż wyrównywanie stężeń przez dyfuzję staje się zbyteczne. Poruszanie umożliwia również wprowadzanie środka bielącego i innych dodatków w miarę ich zużycia albo też stałe zwiększanie ich stężenia bez obawy przedawkowania, a tym samym nierównomiernego wybielenia. Przy użyciu np. urządzenia pompowego wprowadza się dodatki poza kąpielą za pompą, a więc dodaje się ich do tych części kąpieli, które w danej chwili nie wywierają działania bielącego, i dobrze się miesza. Dostosowywanie kąpieli do warunków pracy może być również dokonywane w ten sposób, iż w razie potrzeby zwiększa się szybkość przepompowywania, podnosi się temperaturę, zmniejsza ilość dodawanego utrwalcza itd.

Oczywiście można również stosować więcej niż jedną kąpiel, a więc wprowadzać materiał z jednej kąpieli do drugiej. Przy tym każda kąpiel może być taka sama jak poprzednia albo też można w każdej z nich zastosować różne warunki bielenia. Można każdą kąpiel przepompowywać osobno albo też można roztwór z ostatniej kąpieli odprowadzać, regenerować i doprowadzać z powrotem do pierwszej kąpieli. Jako ostatnią kąpiel można również stosować kąpiel słabo zasadową. Z korzyścią można stosować również bielenie skombinowane. Tak więc np. bielenie nadtlutkiem wodoru można skojarzyć z bieleniem za pomocą podchlorynu potasowca, z bieleniem za pomocą nadmanganianu, z bieleniem chlorem, kwasem siarkowym albo z podobnym bieleniem. Można przy tym produkt reakcji poprzedniego bielenia, pozostały na włóknie, wprowadzić jako katalizator do kąpieli bielącej z nadtlutku wodoru; tylko ta kąpiel nie powinna być przez to uaktywniona, a więc nie powinna być zniesiona jej całkowita trwałość.

Jak już podano, częstokroć celowe jest wprowadzanie do kąpieli dodatków, które z jednej strony mogą jeszcze dalej zmniejszać stratę środka bielącego, a więc mogą sprzyjać wyzyskaniu środka bielącego, a z drugiej strony mogą hamować nagryzanie materiału bielonego przez roztwory. Do pierwszego celu szczególnie odpowiednimi okazały się pewne sole kwasów organicznych, jak estry kwasu siarkowego, sole kwasów sulfonowych i odpowiednich związków fosforowych, a więc np. sól sodowa kwasu izobutylonaftalenosulfonowego, sól sodowa kwasu dodekanolosulfonowego, albo trójetanoloamina, sól sodowa kwasu okta decenoylometyloaminoetanosulfonowego. Jednocześnie zabezpieczanie materiału przez zapobieganie pęcznieniu powodują utrwalacze, np. cukry, garbniki, sole glinu, żelatyna, kleje, sole kwasów żywicowych oraz sole aromatycznych wielordzeniowych kwasów sulfonowych itd.

Z bieleniem można również połączyć inną obróbkę materiału, a więc np. pranie. Powyżej przy wyliczaniu utrwalaczy podano szereg związków, jak sól sodową kwasu dodekanolosiarkowego, trójetanoloaminę albo sól sodową kwasu okta decenoylometyloaminoetanosulfonowego, które obok działania utrwalającego wykazują wybitną zdolność prania nawet w roztworach o niższych wartościach p_H . Dalej również można stosować środki bielące, które jak sól sodowa kwasu dodekanolomonoadsiarkowego $C_{12}H_{25}OSO_2OONa$ wykazują jednocześnie właściwości bielące i piorące. W pewnych okolicznościach obecność takich środków powoduje również szczególnie dobre zwilżenie, a tym samym przyspiesza bielenie. Wreszcie bielenie można również połączyć z przesycaniem, konserwacją, natłuszczaniem lub naolejaniem z wprowadzaniem środków ściągających albo dezynfekcyjnych, jednocześnie może się odbywać również obciążanie środkami czynnymi fizjologicznie lub leczniczo albo odstraszającymi

szkodniki, przy czym dodatki takie wprowadza się albo pod koniec bielenia, albo też w następnym zabiegu osobnym.

W poniższych przykładach wyjaśniono przedmiot wynalazku niniejszego, przy czym jednakże przykłady te nie ograniczają jego zakresu.

Przykład 1. Sztuczny jedwab octanowy odkleja się w zwykły sposób, przy czym ze względu na niebezpieczeństwo zmydlenia pracuje się w niższej temperaturze (poniżej 70°) i stosuje niższe wartości p_H . Celowo odklejanie łączy się ze słabym podbieleniem, które uskutecznia się wtedy przy pomocy kąpieli, zawierających mniej niż 0,1% nadtlenu wodoru. Chcąc pracować w sposób ciągły prowadzi się nitki, przędzę, taśmę albo podobne materiały przez kąpiel znajdującą się (korzystnie) w zbiorniku szklanym albo w zbiorniku ze stali nierdzewnej, np. ze stali Kruppa V4A. Celowo stosuje się długie kąpiele albo kilka kąpieli kolejno za sobą. Czas obróbki zależy oczywiście od rodzaju i ilości przylegającego kleju. Potem następuje bielenie, korzystnie w procesie ciągłym, a więc przy ciągłym dodawaniu środka bielącego i dodatków, najlepiej poza kąpielą za pompą, poruszającą kąpiel i wykonaną z kamionki albo również ze stali nierdzewnej. Kąpiel zawiera 0,2—0,5% nadtlenu wodoru i 0,2—0,3% soli sodowej kwasu dodekanolosulfonowego; wartość p_H powinna leżeć w granicach od 7 do 8, lecz nie powinna przekraczać 9. Kąpielą tą można bielić w temperaturze pokojowej przez czas dłuższy albo w temperaturze podwyższonej przez czas krótszy. Jednakże temperatura bielenia nie powinna przekraczać $70^{\circ}C$. Przejście materiału przez kąpiel trwa około 8 minut, po czym po dalszych 10 minutach przejście to powtarza się jeszcze raz albo kilkakrotnie. Jeśli zastosuje się kolejno więcej niż jedną kąpiel, to korzystne jest nadać ostatniej kąpielii już zupełnie słabą kwasowość ($p_H = 6$ do 7) i zakończyć

bielenie pozostawiając materiał na powietrzu w stanie wilgotnym; temperatura może być przy tym umiarkowanie podniesiona i można jednocześnie materiał wysuszyć.

Kąpiel płynie w kierunku przeciwnym niż materiał; z ostatniej kadzi odprowadzają ją pompa, po czym kąpiel zostaje zregenerowana i jako słabo kwaśna dostaje się do ostatniej kadzi, a między ostatnią i przedostatnią kadzią zostaje zaopatrzona w dodatek utrwalacza i nastawiona na większą wartość p_H . Dodany utrwalacz pozwala również na połączenie prania z bieleniem, gdyż takie utrwalacze nawet w roztworze kwaśnym wykazują jednocześnie wybitną zdolność prania. To samo dotyczy związków typu soli sodowej kwasu oktaledenoylometyloaminoetanosulfonowego.

Przykład 2. Wełnę, zawierającą 20% jedwabiu sztucznego w postaci włókien ciętych względnie wełny błonnikowej, prowadzi się w postaci ciągłej taśmy czesankowej z szybkością 200 m/godz. przez pralkę z prasówką. Jej kadzie są wyłożone kaflami, wszystkie walce są ze szkła i są osadzone w łożyskach ze stali V4A. Kąpiel bielącą prowadzi się kaskadowo w przeciwnym kierunku niż materiał. Przepompowywanie skutecznia się za pomocą pompy kamionkowej. Kąpiel zawiera 0,5% nadtlenu wodoru, 0,01—0,02% szczawianu sodowego i tyle kwasu siarkowego, iż wytwarza się odczyn słabo kwaśny. Uzupełnienie ilości nadtlenu wodoru i środków utrwalających odbywa się stale zewnątrz kąpeli za pomocą. Temperatura bielenia powinna leżeć w granicach 40—60°C; chcąc zaś stosować kąpiele krótsze można temperaturę podwyższyć do 90°C. Następnie wilgotny materiał przechodzi przez walce prasujące, przy czym bielenie zostaje zakończone, a jednocześnie następuje wysuszenie. Jeżeli zastosuje się urządzenie z jedną tylko kadzią, to wystarczy każda o długości 80 cm i o pojemności kąpeli 100 litrów. Przy tym kąpiel nie musi bezwarunkowo płynąć w

kierunku przeciwnym ruchowi materiału, gdyż ruch kąpeli może być również prostopadły do ruchu materiału. Zamiast szczawianów i kwasu siarkowego można również stosować kwaśne szczawiany albo kwas szczawiowy lub kwasy fosforowe i ich kwaśne sole. Bielenie w kąpeli kwaśnej umożliwia połączenie z nim przesycania materiału środkami odstraszającymi szkodniki. Stosuje się tu sól sodową kwasu 3, 5, 3', 5'-czterochloro - 2,2' - dwuoksytrójfenylometanosulfonowego. Jednakże materiał musi jej wchłonać co najmniej 3%. Pracuje się przy tym celowo w temperaturze około 65° i przez stosowanie odpowiednio mniejszych stężeń środka bielącego nieco się przedłuża czas trwania bielenia. Środkami utrwalającymi, a jednocześnie ochronnymi przeciwko szkodnikom są np. kwaśne fluorki i kwas fluorowodorowy, kwas borofluorowodorowy, kwas borofluorooctowy, kwas borofluoroszczawowy, kwas fluoro-sulfonowy. Jeśli bielenie zakańcza się przez pozostawianie materiału w spokoju, to osiąga się przy użyciu kwaśnych kąpeli utrwalających również tę wielką korzyść, że działanie bakterii może się ujawniać zaledwie w bardzo słabym stopniu, podczas gdy materiał o odczynie zasadowym może być napadnięty przez bakterie w znacznym stopniu i szybko zniszczony.

Przykład 3. Odkrochmaloną bawełnę w postaci zgrzebnej taśmy prowadzi się przez kąpiel wykazującą większą wartość p_H . Temperatura tej kąpeli wynosi około 90° i do kąpeli tej, jako środka ochronnego, dodaje się 0,1% soli sodowej kwasu formaldehydosulfoksyłowego. Następnie materiał płucze się przez czas krótki i prowadzi się do kąpeli bielącej, przez którą przechodzi on w kierunku przeciwnym, niż roztwór 0,2—0,5%-owy nadtlenu wodoru i 0,1—0,4%-owy soli sodowej kwasu dodekanolomononadsiarkowego. Temperatura kąpeli powinna wynosić 80°, czas obróbki 8—10 minut. Stąd materiał poprzez walce

wyżymające wchodzi do drugiej, a wreszcie do trzeciej kąpieli, w której zawartość środka bielącego jest celowo nieco większa i w której powinien przebywać zaledwie 5—7 minut. Potym następuje leżenie w temperaturze pokojowej w ciągu 6 do 10 minut i wykończenie towaru w zwykły sposób. Również i tutaj podany środek bielący wykazuje dużą zdolność oczyszczania. Kąpiel przechodzi celowo przez wszystkie kadzie w kierunku przeciwnym niż materiał, a wszystkie dodatki wprowadza się podczas przepompowywania.

Przykład 4. Wełnę podbiela się według przykładu 1, następnie przechodzi ona przez kąpiel płuczącą z wodą bieżącą i wchodzi do kąpieli zawierającej 0,3% podsiarczyny sodowego. Temperatura kąpieli wynosi 40—50° C. Materiał w tej kąpieli porusza się celowo powoli, aż do osiągnięcia żadanego wyniku bielenia. Następnie dobrze się płucze i zakwasza 0,2%-owym kwasem siarkowym, po czym płucze się jeszcze raz.

Przykład 5. Bawełnę albo ramię podbieloną podchlorynem sodowym dobrze się płucze. Przy zwilżeniu roztworem fenolfaleiny wykazuje ona pomimo to po pewnym czasie odczyn wyraźnie zasadowy. Następnie wprowadza się ją do kąpieli zawierającej roztwór 0,5% nadtlenu wodoru

i 0,1 — 0,3% kwasu mlekowego albo kwaśnego szczawianu sodowego i stale przepompowując oraz dodając środka bielącego traktuje w ciągu godziny w temperaturze 90°, którą następnie podnosi się aż do wrzenia.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób bielenia materiałów włóknistych w postaci taśm, nitek i pasm za pomocą kąpieli, zawierającej nadtlenek wodoru przy zachowaniu stałego stężenia środka bielącego, znamieny tym, że kąpiel kwaśną wobec fenolfaleiny przepuszcza się stale przez materiał włóknisty, posuwany najlepiej w przeciwnym kierunku do kąpieli, którą regeneruje się zewnątrz kadzi przez dodawanie środka bielącego.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że do kąpieli dodaje się kwasów alifatycznych, (korzystnie) kwasu szczawowego, lub kwasu fosforowego albo soli takich kwasów.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tym, że bielenie materiału kończy się zewnątrz kąpieli.

Ehrhart Franz
Zastępca: inż. B. Miller
rzecznik patentowy