

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

71574

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 30.06.71 (P. 149147)

Pierwszeństwo: 02.07.70 Wielka Brytania

Zgłoszenie ogłoszono: 30.04.73

Opis patentowy opublikowano: 30.07.1977

MKP D06m 15/68

Int. Cl.² D06M 15/68

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Ciba-Geigy AG., Bazylea (Szwajcaria)

Sposób modyfikowania syntetycznych włókien

Wynalazek dotyczy sposobu modyfikowania syntetycznych włókien. Znana jest obróbka materiałów włókienniczych, zawierających włókna syntetyczne za pomocą środków zmiękczających, jak 1/ emulsje polietylenowe, 2/ produkty addycji tlenu etylenu i fenoli lub amin i 3/ związki kationowe, jak sole amin i aminoamidów tłuszczowych $C_{16}-C_{22}$. W tych znanych sposobach obróbce środkami zmiękczającymi korzystnie poddaje się wilgotne włókno, bezpośrednio po barwieniu, przy czym konieczne jest aby zmiękczacz został przyssany do włókna.

Wadą tych znanych sposobów jest to, że stosowane w nich konwencjonalne środki zmiękczające wyżej wymienionych typów albo nie spełniają podanego warunku albo ulegają niezupełnie tylko częściowemu przyssaniu tak, że znaczna część zmiękczacza zostaje zmarnowana, jak i stracona podczas płukania włókna.

Celem wynalazku było usunięcie wymienionych wad, przez zastosowanie substancji ulegających praktycznie ilościowo całkowitemu przyssaniu do włókien.

Cel ten osiągnięto przez zastosowanie obróbki włókna substancjami polioksyalkilenowymi, których łańcuchy zakończone są grupami tiolowymi uzyskując równocześnie poprawę właściwości syntetycznych materiałów włóknistych przejawiającą się zwłaszcza w bardziej miękkim i sprężystym chwycie jak i poprawie własności przeciwbрудzących i antystatycznych, przy czym uzyskane efekty charakteryzowały się trwałością i odpornością na płukanie i czyszczenie na sucho. Tiole te mogą ponadto spełniać rolę smarów przy przędzeniu oraz olejów tkackich i dziewiarskich.

Sposobem według wynalazku modyfikowanie włókien syntetycznych polega na tym, że poddaje się obróbce włókno, nie zawierające substancji keratynowej, za pomocą politiolu, zawierającego co najmniej dwie grupy tiolowe w cząsteczce i zawierającego ponadto a/ rodnik alkoholu wielowodorotlenowego, b/ co najmniej dwie grupy polioksyalkilenowego związane z tym rodnikiem, c/ związane poprzez atomy tlenu z atomami węgla wspomnianych łańcuchów polioksyalkilenowych, co najmniej dwie grupy, takie jak reszty acylowe alifatycznych kwasów karboksylowych, zawierających grupy tiolowe lub reszty pozostałe po usunięciu grupy hydroksylowej z alkoholi alifatycznych zawierających grupy tiolowe, po czym naniesiony politiol poddaje się odpowiednio sieciowanemu włóknie.

Sposób według wynalazku obejmuje więc również syntetyczne materiały włókniste, nie zawierające materiału keratynowego, z naniesionym politiolem w postaci usieciovanej lub dającej się jeszcze usieciovac.

Politiol można również stosować w połączeniu z aminoplastem, przy czym działanie tiolem i aminoplastem oraz ich sieciowanie można przeprowadzić w dowolnej kolejności. Na przykład, włókno można zaimpregnować mieszaniną aminoplastu i politiolu, a następnie aminoplast i politiol poddać można sieciowaniu. Można też włókna nasycić najpierw politiolem, a następnie aminoplastem, lub odwrotnie, a potem poddać je sieciowaniu. Można również usieciovac aminoplast na włóknie, włókno zaimpregnować politiolem i następnie poddać politiol sieciowaniu. Zamiast aminoplastu można również użyć inną żywicę lub substancję tworzącą żywicę, którą można usieciovac na włóknie syntetycznym, np. można użyć żywicy epoksydową.

Włókna syntetyczne, które można obrabiać sposobem według wynalazku, mogą mieć postać włókna luźnego, przędzy, nici, materiałów włókienniczych tkanych, nietkanych i dzianych oraz odzieży, a także tkanych i puszystych dywanów, oraz igłowych lub w inny sposób mechanicznie wytwarzanych materiałów chodnikowych. Najkorzystniej stosuje się włókna poliamidowe (nylony), poliestrowe, poliakrylonitrylowe oraz włókna oparte na polialkoholu winylowym. Określenie „włókna syntetyczne” stosowane w niniejszym opisie obejmuje wszystkie włókna syntetyczne a więc i włókna wywodzące się z celulozy, w których wszystkie trzy dostępne grupy hydroksylowe w każdym ogniwie glikozowym zmodyfikowano na drodze chemicznej, np. w wyniku acylowania, estryfikacji lub cyanoetylowania, tak więc trójocian celulozy jest również uważany za włókno syntetyczne. Mieszaniny dwu lub większej liczby syntetycznych materiałów włóknistych, włączając w to mieszaniny z pochodnymi celulozy można również obrabiać opisanym sposobem. Należy tu jednak podkreślić, że mieszaniny syntetycznych materiałów włóknistych z materiałami keratynowymi nie wchodzi w zakres niniejszego wynalazku.

Politiol stosowane w sposobie według wynalazku zawierają dwie, trzy, a zwłaszcza nie więcej niż sześć grup tiolowych w cząsteczce, przy czym szczególnie dobre wyniki uzyskuje się przy zastosowaniu tioli, zawierających dwie lub trzy grupy tiolowe w cząsteczce.

Korzystnymi tiolami są związki o ciężarze cząsteczkowym 400–10000, określone wzorem 1, w którym m oznacza liczbę całkowitą większą od zera wynoszącą co najmniej 1, która może przybierać różne wartości w łańcuchach oznaczonych symbolami p i $(q-1)n$ oznacza dodatnią liczbę całkowitą nie większą od 2, p oznacza dodatnią liczbę całkowitą wynoszącą co najmniej 2, q oznacza dodatnią liczbę całkowitą spełniającą warunek że $(p+q)$ wynosi co najmniej 3 i nie więcej jak 7, każda grupa alkilenowa („alkilen”) stanowi łańcuch, zawierający co najmniej 2 i nie więcej jak 6 atomów węgla między dwoma kolejnymi atomami tlenu. R oznacza rodnik alifatyczny, zawierający co najmniej 2 atomy węgla, zaś X oznacza rodnik alifatyczny zawierający co najmniej jedną grupę tiolową.

Jednostki oksyalkilenowe w poszczególnych łańcuchach polioksyalkilenowych mogą być różne i mogą ewentualnie zawierać podstawniki jak grupy fenylowe lub chlorometylowe. Odpowiednie są więc częściowo lub całkowicie zestryfikowane związki o wzorze 2, w którym R „alkilen”, m, p i q mają wyżej podane znaczenie, zaś r oznacza dodatnią, całkowitą wartość liczbową 1–18 lub nawet 19–24.

Innymi korzystnymi związkami są estry o wzorze 3, w którym „alkilen”, m, p i q mają wyżej podane znaczenie, u oznacza dodatnią, całkowitą wartość liczbową nie większą od 2, zaś R^1 oznacza alifatyczny rodnik węglowodorowy, zawierający co najmniej 2, a nie więcej jak 6 atomów węgla.

Jeszcze innymi korzystnymi estrami są związki o wzorach 4, 5 i 6, w których „alkilen”, m i u mają wyżej podane znaczenie, p_2 oznacza wartość liczbową 2 lub 3, p_1 oznacza wartość liczbową zero lub 1, z tym, że wartości liczbowe p_1 i p_2 są tak dobrane aby wyrażenie $p_1 + p_2 = 2$ lub 3, p_3 oznacza całkowitą wartość liczbową 3–6, zaś R^2 oznacza alifatyczny rodnik węglowodorowy zawierający 3–6 atomów węgla. Korzystnymi związkami są również estry oparte na glicerynie, heksantriolu-1,2,5, heksantriolu-1,2,6, glikolu etylenowym lub propylenowym, tlenku etylenu i/lub propylenu, bądź też butantiolu-1,4 i czterohydrofuranie, tj. związki o wzorach 7–12, w których m i u mają wyżej podane znaczenie, zaś t oznacza wartość liczbową 2 lub 3. Korzystnym związkiem jest politiol o wzorze 13, w którym m ma wyżej podane znaczenie, przy czym ciężar cząsteczkowy tego związku wynosi 1000–7500.

Estry politiolowe szczególnie korzystne do stosowania w sposobie według wynalazku są estrami wytwarzanymi z gliceryny, glikolu propylenowego, lub tlenku propylenu i kwasu tioglikolowego, tj. związek o wzorze 14 i ciężarze cząsteczkowym 1000–5000 lub nawet 7500, lub też związek o wzorze 15 lub 16 i ciężarze cząsteczkowym 1000–7500. We wzorach tych m ma wyżej podane znaczenie. Estry takie są ogólnie dostępne.

Estry polialkilenotlenkowe zakończone grupami tiolowymi można łatwo wytworzyć przez poddanie reakcji alkoholu wielowodorotlenowego z tlenkiem alkilenu i następną częściową lub całkowitą estryfikację krańcowych grup hydroksylowych kwasem merkaptokarboksylowym.

Jako alkohole wielowodorotlenowe odpowiednie są glikol etylenowy, glikole polioksylenowe, glikol propylenowy, glikole polioksypropylenowe, propandiol-1,3, poliepichlorohydryny, butandiol-1,2, butandiol-1,3, butandiol-1,4, butandiol-2,3, glikole poli-(oksy-1,1-dwumetyloetylenowe, policzterohydrofurany, gliceryna, 1,1,1-trójmetyloloetan, 1,1,1-trójmetylolipropen, heksantriol-1,2,5, heksantriol-1,2,6, pentaerytryt, dwupentaerytryt, mannitol, sorbitol oraz addukty (produkty addycji) tlenków alkilenów, z amoniakiem lub aminami, jak dwuetanoloamina i tetrakis-N-(2-hydroksyetylo)-etyleno-dwuamina. Jako odpowiednie tlenki alkilenów wymienia się tlenek etylenu, tlenek propylenu, czterohydrofuran i – mniej korzystnie – epichlorohydrynę. Jeśli jest to pożądane, wówczas alkohol wielowodorotlenowy można początkowo poddać działaniu jednego tlenku alkilenu, np. tlenku propylenu, a następnie prowadzić dalej reakcję przy stosowaniu innego tlenku alkilenu, jak np. tlenku etylenu.

Korzystnymi do stosowania przy estryfikacji kwasami merkaptokarboksylowymi są, jak już wspomniano, kwasy tioglikolowy (2-merkaptooctowy) i 2-merkaptopropionowy, lecz można tu również zastosować inne kwasy merkaptojednokarboksylowe, włączając w to kwasy merkaptodecylokarboksylowy i merkaptostearowy.

Drugą klasą polialkilenotlenkowych, zawierających na końcach cząsteczki grupy tiolowe są związki o wzorze 17, w którym R^3 oznacza grupę hydroksylową lub grupę o wzorze 18 bądź 19, R, „alkilen” m, p, q i u mają wyżej podane znaczenie, zaś v oznacza całkowitą wartość liczbową co najmniej 1, która może przybierać różne wartości w różnych łańcuchach p. Jednostki oksyalkilenowe w poszczególnych łańcuchach polioksyalkilenowych mogą być również różne, lecz korzystne jest jeśli są takie same. Jednostki te ewentualnie mogą być podstawione, np. grupami fenyłowymi lub chlorometyłowymi.

Korzystnymi związkami spośród takich eterów są związki o wzorze 20 i 21, w których „alkilen”, R^1 , R^2 , R^3 , m, p, q i p_3 mają wyżej podane znaczenie. Szczególnie korzystnymi eterami są związki o wzorze 22, gdzie R^2 , t, m, i p_3 mają wyżej podane znaczenie.

Etery o wzorze 17, w którym R^3 oznacza grupę –OH można wytworzyć w znany sposób w wyniku reakcji tlenku alkilenu z alkoholem wielowodorotlenowym, eteryfikacji grup hydroksylowych w produkcie za pomocą epichlorohydryny, a następnie działania wodorosiarczkiem sodowym w celu zastąpienia atomów chloru grupami wodorosiarczkowymi (patrz opisy patentowe: amerykański nr. 3258495 i brytyjski nr. 1076725 i 1144761). W wielu przypadkach średnia liczba grup tiolowych przypadająca na cząsteczkę nie jest całkowita, lecz może wynosić np. 2,6, co spowodowane jest tym, że zastąpienie atomów chloru przez grupy –SH nie jest całkowite, jak i przebiegiem reakcji ubocznych, jak np. eter chlorohydrynowy otrzymany w wyniku reakcji z epichlorohydryną może także reagować z epichlorohydryną, tworząc w ten sposób eter, który zawiera dwie dające się zastąpić atomy chloru na każdą grupę hydroksylową występującą pierwotnie w alkoholu wielowodorotlenowym.

Podobnie korzystne są etery o wzorze 23, w którym R^2 , t, m, v i p_3 mają wyżej podane znaczenie. Etery o wzorze 17, gdzie R^3 oznacza grupę $-(O\text{-alkilen})_vOH$ można wytworzyć w wyniku działania na produkt otrzymany z epichlorohydryny, tlenku alkilenu i alkoholu wielowodorotlenowego, najpierw za pomocą tlenku alkilenu, a następnie wodorosiarczkiem sodu (patrz brytyjski opis patentowy nr 1144761). Najkorzystniejszymi eterami są związki o wzorze 24, gdzie m ma wyżej podane znaczenie, a zwłaszcza takie etery, których ciężar cząsteczkowy wynosi 700–3500, a nawet do 7500.

Eteroestry o wzorze 17, w którym R^3 oznacza grupę $-O.CO.C_uH_{2u}SH$ lub $-(O\text{-alkilen})_vO.CO.C_uH_{2u}SH$ w których to grupach u i v mają wyżej podane znaczenie można otrzymać w wyniku ekstryfikacji odpowiednich alkoholi za pomocą kwasu merkaptokarboksylowego $HOOC-C_uH_{2u}SH$.

Wiele politiolu tego typu jest nierozpuszczalnych w wodzie, lecz można je stosować w postaci zawiesin lub emulsji wodnych. Można je także stosować w postaci roztworów w rozpuszczalnikach organicznych, takich jak niższe alkohole, np. alkohol etylowy, niższe ketony, np. keton metylowoetylowy, benzen i chlorowcowane węglowodory, a zwłaszcza węglowodory chlorowane i/lub fluorowane, zawierające nie więcej jak 3 atomy węgla, jak np. rozpuszczalniki do prania na sucho, czterochlorek węgla, tróchloroetylen i perchloroetylen.

Ilość stosowanego w sposobie według wynalazku politiolu zależy odżądanego efektu. Dla większości celów korzystnie jest stosować 0,1–10% wagowych w odniesieniu do ciężaru włókna poddawanego obróbce. Chwyt obrabianego materiału zależy oczywiście od ilości użytego politiolu i w prostym eksperymencie można określić najmniejszą ilość politiolu niezbędną do uzyskaniażądanego efektu. Ponadto na wymaganą ilość politiolu wpływ ma skład włókna oraz budowa (splot) tkaniny, przy czym zazwyczaj żądane efekty uzyskuje się przy stosowaniu 0,1–1,0% politiolu.

Jeśli w połączeniu z politiolem stosuje się aminoplasty, to wówczas zawierają one w każdej cząsteczce co najmniej dwie bezpośrednio połączone z amidowym atomem lub atomami azotu grupy o wzorze $-CH_2OR^4$, gdzie R^4 oznacza atom wodoru, grupę alkilową zawierającą 1–4 atomy węgla lub grupę acetylową. Przykładami takich aminoplastów są pochodne N-hydroksymetylowa, N-alkoksymetylowa i N-acetoksymetylowa następujących amidów i substancji amidopodobnych. I. Mocznik, tiomocznik oraz pierścieniowe pochodne mocznika

o wzorze 25, w którym Y oznacza albo grupę o wzorze 26, gdzie Q oznacza atom tlenu lub siarki, albo dwuwartościową grupę zawierającą 2–4 atomy węgla w łańcuchu. Łańcuch ten może być podstawiony grupą metylową, metoksyłową, lub hydroksylową, bądź w skład łańcucha mogą wchodzić grupy $-\text{CO}-$, $-\text{O}-$, lub grupa o wzorze 27, gdzie R^5 oznacza grupę alkilową lub hydroksyalkilową zawierającą do 4 atomów węgla.

Jako wyżej wymienionego typu cykliczne pochodne mocznika wymienia się etylenomocznik (czyli imidazolidynon-2), dwuhydroksyetylenomocznik (4,5-dwuhydroksyimidazolidynon-2), hydantoina, czterowodorooksadiazynon-4, 1,2-propylenomocznik (4-metyloimidazolidynon-2), 1,3-propylenomocznik (sześciowodor-2H-pyrimidon-2), hydroksypropylenomocznik (5-hydroksysześciowodor-2H-pyrimidon-2), dwumetylopropylenomocznik (5,5-dwumetylosześciowodor-2H-pyrimidon-2), dwumetylohydroksypropylenomocznik i dwumetylometoksypropylenomocznik (tj. 4-hydroksy- i 4-metoksy-5,5-dwumetylosześciowodor-2H-pyrimidon-2) oraz 5-etylo- i 5-(2-hydroksyetylo)-triazynon-2. II. Karbaminiany i dwukarbaminiany alifatycznych alkoholi jedno- i dwuwodorotlenowych, zawierających nie więcej jak 4 atomy węgla, np. karbaminiany: metylu, etylu, izopropylu, 2-hydroksyetylu, 2-metoksyetylu, 2-hydroksy-n-propylu i 3-hydroksy-n-propylu oraz dwukarbaminiany etylenowy i 1,4-butylenowy. III. Melamina i inne poliaminotriazyny-1,3,5.

Jeśli jest to pożądane, wówczas można użyć aminoplastów zawierających dwie grupy N-hydroksymetylową i N-alkoksymetylową lub N-hydroksymetylową i N-acetoksymetylową, np. sześciometylolomelamina w której 1–5 grup metylołowych zostało zestryfikowanych lub zeteryfikowanych.

Zwykle stosuje się aminoplast jako taki, lecz można także – jeśli stosuje się produkt mocznikowoformaldehydowy lub melaminowo-formaldehydowy – wytwarzać go in situ konwencjonalnym sposobem z koncentratu mocznikowo-formaldehydowego lub melaminowo-formaldehydowego i wymaganej ilości dodatkowego mocznika lub melaminy.

Stosowane aminoplasty są, ogólnie biorąc, rozpuszczalne w wodzie i można je stosować z roztworów wodnych; można je również stosować w postaci emulsji wodnych, roztworów we wspomnianych już rozpuszczalnikach do czyszczenia „na sucho” lub w postaci roztworów w mieszaninie wody i innego odpowiedniego współrozpuszczalnika, jak np. metanol. Wzajemne stosunki ilościowe politiolu i aminoplastu mogą się zmieniać w szerokich granicach. Zwykle na 1 równoważnik grupy tiolowej w politiolu stosuje się 2–50, a nawet 75, lecz najczęściej 5–40 równoważników grup N-metylołowej, N-alkoksymetylołowej lub N-acetoksymetylołowej w aminoplaście.

Pożądane efekty mogą nie być w pełni osiągalne aż do zasadniczo usieciowania politiolu na materiale. W zwykłych temperaturach może to trwać 5–10 dni lub nawet dłużej. Reakcję sieciowania można znacznie przyspieszać przez użycie katalizatora i na ogół korzystne jest wprowadzenie katalizatora do obrabianego materiału w tym samym momencie, kiedy stosuje się politiol, lecz można katalizator dodać wcześniej lub później. Czas sieciowania można regulować odpowiednim doбором katalizatora, zaś dobór tego czasu zależy od konkretnego wykonania sposobu według wynalazku.

Jako katalizatory odpowiednie są zasady, sykatywy, siarka i związki organiczne zawierające siarkę oraz katalizatory wolnorodnikowe, jak np. azodwizobutyronitryl, nadtlarki i wodorotlenki, lub ich mieszaniny.

Jako zasady organiczne można zastosować aminy pierwszo- lub drugorzędowe, jak niższe alkanoloaminy, np. jedno- i dwuetanoloamina, lub niższe alkilenopoliamidy, np. etylenodwuamina, dwuetylenotrójamina, trójetylenocząteroamina, czteroetylenopięcioamina, 1,2- i 1,3-dwuaminopropan i sześciometylenodwuamina. Jako zasady nieorganiczne można zastosować rozpuszczalne w wodzie tlenki i wodorotlenki, np. wodorotlenek sodu, lub rozpuszczalne w wodzie silnie zasadowe sole, jak np. fosforan trójsodowy, czteroboran dwusodowy i węglan sodowy, a także amoniak.

Związki organiczne zawierające siarkę, które można zastosować jako katalizatory obejmują takie związki, w których atomy siarki nie występują wyłącznie w postaci grup merkaptanowych, a zwłaszcza merkaptobenzotiazole i ich pochodne, dwutiokarbaminiany, siarczki tiuramu, tiomoczniki, dwusiarczki, siarczki ksantogenoalkilowe i ksanteniany alkilu.

Przykładami sykatyw są nafteniany wapnia, miedzi, żelaza, ołowiu, ceru i kobaltu. Przykładami odpowiednich nadtlarek i wodoronadtlenek są wodoronadtlenek kumenu, wodoronadtlenek III-rzęd.-butylenu, nadtlarek dwukumenu, nadtlarek dwulaurylu, nadtlarek ketonu metyloowoetylowego, nadtlarekdwuwęglan dwuizopropylu i nadtlarek chlorobenzoilu.

Jeszcze innymi katalizatorami są sole metali ciężkich i kwasów o mocy ($-\log pK$) poniżej 5 oraz związki chelatowe metali ciężkich, w tym chelaty będące solami. Termin „metal ciężki” odnosi się do metali uznanych za „ciężkie” w książce „Lange’s Handbook of Chemistry”, wydanie 10 poprawione, Mc Graw-Hill Book Co., str. 60–61, tj. metale należące do grupy IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB lub VIII układu okresowego lub też metal z grupy IIIA o liczbie atomowej co najmniej 13, metal z grupy IVA o liczbie atomowej co najmniej 32 lub metal z grupy VA o liczbie atomowej co najmniej 51. Korzystnymi metalami są metale grup IB, IIB, IVB, VB, VIB, VIIB

i VIII, szczególnie pierwszy szereg tych metali, tj. tytan, wanad, chrom, mangan, nikiel, a zwłaszcza żelazo, kobalt i miedź. Odpowiednimi kwasami, które tworzą sole są kwasy mineralne, zwłaszcza chlorowodorowy, bromowodorowy, azotowy, siarkowy, fosforawy i fosforowy oraz kwasy organiczne, jak chlorooctowy, fumarowy, meleinowy, szczawiowy, salicylowy, a zwłaszcza cytrynowy. Odpowiednimi środkami chelatującymi są związki, w których chelatującymi są atomy tlenu i/lub azotu, np. 1,2- i 1,3-dwuketony, jak acetyloaceton, alkilenodwuaminy, jak etylenodwuamina, a zwłaszcza kwas etylenodwuaminocteroowy.

Stosowana ilość katalizatora może się wahać w szerokich granicach, ogólnie biorąc od 0,1 do 20% wagowych, korzystnie 1–10% wagowych w odniesieniu do wagowej ilości użytego politiolu, aczkolwiek można użyć znacznie większych ilości katalizatora. Sיעiowanie politiolu przebiega znacznie szybciej przy pH powyżej 7, np. od 7,5 do 12. Sיעiowaniu sprzyja także podwyższona temperatura, np. 30–180°C lub nawet wyższa. Tak więc obrabiane włókno można ogrzewać do temperatury od 35–95°C, lecz niekiedy stosuje się temperatury powyżej 180°C, a nawet do 220°C, jeśli sיעiowanie połączone jest z obróbką cieplną. Sיעiowanie jest również szybsze przy większej wilgotności.

Aminoplast, dodawany pojedynczo, można sיעiować w zwykłych warunkach, tj. w temperaturze pokojowej lub podwyższonej. Może okazać się pożądane dodanie katalizatora do sיעiowania aminoplastu. Jako odpowiednie w tym przypadku katalizatory wymienia się takie substancje jak związki o utajonym charakterze kwasów (mogą to być sole metali) lub ich mieszaniny, bądź też pewne substancje zasadowe. Sole amonowe, które stanowią utajone kwasy ujawniając swoją kwasowość w czasie ogrzewania mieszaniny obejmują chlorek amonu, dwuwodorofosforen amonu, siarczan amonu i tiocyjanian amonu. Te sole amonowe można użyć w mieszaninie z solami metali, które wykazują również własności katalityczne. Można również stosować sole amin, np. chlorowodorek 2-amino-2-metylopropanolu. Wśród odpowiednich utajonych kwasów o postaci soli metalicznych wymienić należy azotan cynku, fluoroboran cynku, chlorek cynku, tlenochlorek cyrkonu, chlorek magnezu, fluoroboran magnezu i dwuwodoroortosforan magnezu. Katalizatory te stosuje się zwykle w stężeniu 0,3–5% wagowych w odniesieniu do wagowej ilości tworzącego żywicę aminoplastu. Można tu użyć także mocniejszych kwasów, jak chlorowodorowy lub siarkowy, które stosuje się w postaci roztworu wodnego (np. jako roztwory 4N lub 8N) lub też, które rozpuszcza się w mieszaninie wody i rozpuszczalnika niemieszającego się lub mieszającego się tylko częściowo z wodą. Można także jako katalizatory wykorzystywać gazy o charakterze kwaśnym.

Można tu również stosować substancje zasadowe, jak węglan i kwaśny węglan sodu. Przy zastosowaniu silnych kwasowych katalizatorów w postaci ciekłej lub gazowej, ogrzewanie nie jest niezbędne. W innych przypadkach może być konieczne ogrzewanie obrabianego materiału np. w temperaturze 80–200°C przez okres od 30 sek do 10 min, a zwłaszcza w temperaturze 120–180°C przez okres 2–7 minut.

Politiol oraz katalizator, jeśli taki został użyty, można nanosić na materiał konwencjonalnymi sposobami. Na przykład, jeśli obróbce poddaje się materiały włókiennicze lub przędzę, wówczas politiol i katalizator nanosi się z roztworu, emulsji lub zawiesiny, bądź też materiał zanurza się w kąpieli. Jeśli obróbce poddaje się odzież, wówczas dogodnie jest ją spryskiwać roztworem, emulsją lub zawiesiną. Szczególnie efektywną drogą realizacji sposobu według wynalazku jest zanurzanie włókna w środowisku wodnym zawierającym politiol i następnie ogrzewanie do temperatury 25–95°C. Przyssanie się politiolu do włókna zostaje zintensyfikowane jeśli operację tę prowadzi się w środowisku nieco kwaśnym. Środowisko wodne winno mieć odczyn o wartości pH 3–6.

Kompozycje stosowane w sposobie według wynalazku mogą również zawierać środki przeciw brudzeniu się, środki antystatyczne, bakteriostatyczne, przeciwbutwieniu, apretury przeciwpalne lub środki zwilżające. Mogą one również zawierać środki do impregnacji wodoodpornej, jak np. wosk parafinowy lub fluorescencyjne środki wybielające.

Sposób według wynalazku ilustrują niżej podane przykłady, w których jeśli nie zaznaczono inaczej części i procenty oznaczają wielkości wagowe. Zastosowane tiole wytworzono w następujący sposób:

Tiol A. Mieszaninę zawierającą 800 g (0,2 mola) tiolu polioksypropylenowego o średnim ciężarze cząsteczkowym 4000, otrzymanego z gliceryny i tlenku propylenu (tzw. polioli A), 55,2 g (0,6 mola) kwasu tioglikolowego, 5 g kwasu p-toluenosulfonowego i 350 ml toluenu, stale mieszając, w atmosferze azotu, ogrzewano w ciągu 4 godzin do wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Wodę (10,8 ml, tj. 0,6 mola) wytwarzającą się w czasie przebiegu reakcji usuwano w postaci azeotropu z toluenem, po czym mieszaninę ochłodzono, przemyto wodą, oddzielono warstwę organiczną, oddestylowano rozpuszczalnik pod obniżonym ciśnieniem, uzyskując 193 g pozostałości stanowiącej tris (tioglikolan), tzw. tiol A, zawierający grupy tiolowe w ilości 0,59 równoważnika na kg.

Z uzyskanego tiolu wytworzono emulsję wodną oznaczoną jako Emulsja A o niżej podanym składzie:

Tiol A	500 g
Środek emulgujący	50 g
Sól sodowa karboksymetylocelulozy	5 g
Woda	445 g

Składniki mieszano w mieszalniku Silversona, aż do uzyskania jednorodnej emulsji, przy czym jako środek emulgujący zastosowano produkt addycji mieszaniny pierwszorzędowych amin alifatycznych $C_{16}-C_{18}$ (1 mol) z tlenkiem etylenu (70 moli). Wytworzoną stężoną emulsję rozcieńczono następnie za pomocą 99 części wody uzyskując „emulsję A”.

Tiol B. Tak oznaczono polieter 2-hydroksy-3-merkaptopropylowy otrzymany z adduktu gliceryny i tlenku propylenu o średnim ciężarze cząsteczkowym około 4800, epichlorohydryny i wodorosiarczku sodowego. Zawartość grup merkaptanowych w produkcie wynosiła 0,32 równoważnika na 1 kg, co odpowiada 2,6 grupy SH na średnią cząsteczkę.

Tiole oznaczone literami od C do L wytworzono analogicznym sposobem, jak tiol A, przy czym skład tych tioli podano niżej w tablicy 1. Tiol M jest podobny do tiolu B, z tym że addukt gliceryny i tlenku propylenu, zastosowany jako poliol, miał średni ciężar cząsteczkowy 700. Tiol M zawierał 2,17 równoważnika grup merkaptanowych na 1 kg, co odpowiada 2,3 grupy SH na średnią cząsteczkę. Emulsje oznaczone literami od C do M wytworzono w sposób opisany dla emulsji A, zastępując politiol A tą samą ilością odpowiedniego politiolu. Dla celów porównawczych wytworzono emulsję Z, w której politiol A zastąpiono triolem polioksypropylenowym o średnim ciężarze cząsteczkowym 4000.

Emulsje NiO. Z tioli A i G wytworzono odpowiednio emulsje NiO przez zmieszanie w mieszalniku Silversona w temperaturze pokojowej następujących składników:

Tiol A lub G	500 g
Środek emulgujący	50 g
Sól sodowa karboksymetylocelulozy	5 g
Woda	445 g

Opisany w przykładach test barwienia polega na zanurzeniu próbki w roztworze wodnym, zawierającym 2 g jodu i 20 g jodku potasu w 1 l na okres 30 sek w temperaturze pokojowej. Próbkę następnie przemywano w wodzie w ciągu 10 sek, odciskano między arkuszami papieru filtracyjnego w celu usunięcia nadmiaru wody i pozostawiono w temperaturze pokojowej na okres około 10 minut. Następnie barwę mierzono korzystając z tzw. „szarej skali” (wg normy brytyjskiej B.S. 2663; 1961–150 Recommendation R 105(1)Part 3), gdzie „5” oznacza brak zmiany barwy, zaś „1” całkowitą utratę barwy, co odpowiada nie usunięciu i całkowitemu usunięciu politiolu.

Przykład I. Wytworzono płyn impregacyjny przez dodanie 10 ml emulsji A do 190 ml wody. Płyn ogrzano do temperatury 60°C i zanurzono w nim 10-cio gramowy motek przędzy z krótkich włókienek poliestrowych, politereftalenu etylenowego. Utrzymywano temperaturę 60°C przez okres 30 min stale poruszając przędzę w cieczy za pomocą szklanej bagietki. Ciecz, początkowo mleczna, stawała się stopniowo coraz bardziej klarowna, co wskazywało na przysysanie się politiolu do włókna. Następnie przędzę wyjęto z płynu, nawinięto na suszarkę nawojową i wysuszono dalej w temperaturze $70-80^{\circ}\text{C}$. Tak obrabiana przędza niespodziewanie charakteryzowała się dużą miękkością i miała przyjemnie jedwabisty chwyt.

Przykład II. Przygotowano płyny impregnacyjne o składzie:

Emulsja A	20 ml
Etanoloamina (1%-owy roztwór wodny)	5 ml
Woda	175 ml

Trzy 10-cio gramowe próbki tkaniny poliestrowej wytwarzanej pod nazwą handlową „Crimplene”, dokładnie zważono i umieszczono w płynach impregnacyjnych, które ogrzewano do różnych temperatur, mianowicie do 40 , 60 i 80°C . Ciecze mieszano, utrzymując podane temperatury przez okres 10 min, po czym próbki tkaniny wyjmowano z cieczy, suszono na suszarce nawojowej i suszono dalej jak w przykładzie I, a następnie ważono, uzyskując niżej podane przyrosty ciężaru:

próbka	temperatura obróbki $^{\circ}\text{C}$	przyrost ciężaru %
1	40	0,37
2	60	0,47
3	80	0,58

Wszystkie obrabiane próbki tkaniny wykazywały większą miękkość i przyjemniejszy chwyt niż tkanina nieobrabiana.

Przykład III. Przygotowano trzy płyny impregnacyjne dokładnie według sposobu opisanego w przykładzie II, i po czym dokładnie odważono 10 gramowe próbki tkaniny poliestrowej. Próbki te umieszczono w roztworach jak wyżej podano i wszystkie roztwory utrzymywano w tym przypadku w temperaturze 60°C . Czas obróbki poszczególnych próbek wynosił odpowiednio 10, 30 i 90 minut. Po upływie podanych okresów czasu próbki tkaniny wyjmowano, suszono i ważono, uzyskując niżej podane przyrosty ciężaru:

próbka	czas obróbki w minutach	przyrost ciężaru %
4	10	0,47
5	30	0,56
6	90	0,60

Wszystkie obrabiane próbki tkaniny wykazywały większą miękkość i przyjemniejszy chwyt niż tkanina nieobrabiana.

Przykład IV. Przygotowano płyn impregacyjny o składzie:

Emulsja A	20 ml
Nadtlenek wodoru (roztwór 20%)	40 ml
Woda	340 ml

Płyn ogrzano do temperatury 60°C i umieszczono w nim na okres 30 minut 20 g motek przędzy z włókna poliestrowego. Motek poruszano stale w cieczy i po wyjęciu nawinięto na suszarkę nawojową a następnie wysuszono w temperaturze 70°C. Po wyjęciu motka płyn impregacyjny był zasadniczo przejrzysty, co wskazywało na niemal całkowite przyssanie się politiolu. Tak obrabiana przędza wykazywała znacznie ulepszony chwyt i mogła być określona jako miękka i jedwabista.

Przykład V. Płasko tkaną tkaninę z przędzy poliestrowej obrabiano zgodnie ze sposobem opisanym w przykładzie IV. Przyssanie się cieczy impregacyjnej spowodowało, że tkanina stała się bardziej miękka i jedwabista w dotyku. Po zgnieceniu tkaniny i wyprostowaniu jej stwierdzono, że tkanina wykazuje znacznie zwiększoną sprężystość i w znacznie lepszym stopniu wraca do stanu zgniecenia niż materiał nieobrabiany. Poniżej podano wyniki badań pomiarów kąta odprężania według metody standartowej*):

	Kąt odprężenia*) (osnowa i wątek)
Tkanina poliestrowa nieobrabiana	202°
Tkanina poliestrowa obrabiana według sposobu opisanego w przykładzie IV	238°

Uzyskane wyniki potwierdzają korzystny wpływ obróbki na własności tkaniny.

*) Standartowa metoda testowa, w której próbki tkaniny zginiata się przy użyciu standartowego ciężaru i kąta odprężania mierzony po upływie umownego czasu stanowi wynik pomiaru. Podane wartości są sumą tych kątów dla próbek krajanych w kierunku osnowy i w kierunku wątku.

Przykład VI. Przygotowano szereg płynów impregacyjnych o składzie:

Emulsja A	20 ml
Etanolamina (1%-owy roztwór wodny)	0,2 ml
Woda	179,8 ml

Płyny te ogrzewano do temperatury 60°C. Oczyszczone motki przędzy z włókien syntetycznych o masie 10 g każda sporządzone z następujących włókien: włókno poliestrowe, włókno z trójoctanu celulozy, włókno akrylowe znane pod nazwą Acrilan 16 i dziewiarskie włókno poliamidowe (nylon), zanurzono i poruszano w płynach, obróbkę prowadzono w temperaturze 60°C w ciągu 30 minut, po czym motki wyjęto i wysuszono według sposobu opisanego w poprzednich przykładach. Motki poddano badaniu porównawczym z materiałem nie obrabianym w celu oszacowania poprawienia własności włókna. Wpływ obróbki na przędzę poliestrową był wyraźnie korzystny, zaś efekty przyjemnego wzrostu miękkości zanotowano dla wszystkich włókien.

Przykład VII. Tiole A i B stosowano do obróbki wielu różnych przędz z roztworu w perchloroetylenie. Przędze, w temperaturze pokojowej, zanurzano do roztworu politiolu w perchloroetylenie, przy czym roztwór ten zawierał również dwuetyleno trójaminę jako katalizator. Następnie przędzę odwirowano, do uzyskania naniesienia jedynie 1% wagowego politiolu i 0,02% wagowych dwuetylenotrójminy, po czym próbki wysuszono w suszarce w temperaturze 60°C i pozostawiono na noc w atmosferze o wilgotności względnej 66% w temperaturze 20°C i oceniano chwyt według poniższej klasyfikacji:

- 0 Brak poprawy w porównaniu z materiałem nie obrabianym
- 1 Nieco bardziej miękkie
- 2 Znacznie miększe
- 3 Bardzo miękkie

Uzyskano następujące wyniki:

Przędza	Chwyt po obróbce tiolem A	Tiole B
Poliestrowa (Terylen)	3	3
Poliamidowa (nylon)	3	3
Poliakrylowa (Akrylan)	2	2
Trójoctanowa	3	3

Terylen, akrylan i tricel są zastrzeżonymi nazwami handlowymi.

Przykład VIII. Przeprowadzono badania porównawcze w celu wykazania, że zastąpienie politiolu A triolem polioksy propylenowym wywiera zaledwie minimalny wpływ na właściwości włókna. Do obróbki oczyszczonego włókna „Crimplene” użyto emulsji A i Z w płynie impregnacyjnym w stosunku 20:1, stosując płyn o składzie:

Emulsja A lub Z	20 g
Woda	180 ml

Próbki oczyszczonego włókna „Crimplene” (10 g) obrabiano w tych płynach w temperaturze 60°C, w ciągu 30 minut, po czym nawinięto na suszarkę nawojową bez płukania i wysuszono w suszarce w temperaturze 70°C w ciągu 30 minut. Niektóre próbki obrabiano również termicznie przez ogrzewanie w temperaturze 165°C w ciągu 30 sekund. Próbki obrabiane emulsją A były znacznie bardziej miękkie niż próbki obrabiane emulsją Z, które w dotyku niemal nie różniły się od włókna nieobrabianego.

Przykład IX. Przeprowadzono badania w celu wykazania, że przy dodaniu do kąpieli katalizatora do sieciowania emulsji A, uzyskuje się znacznie zwiększone związanie środka zmiękczającego. Stosowano płyny, o wartości pH około 4, przygotowane według receptur podanych niżej w tablicy 2, przy czym próbki oczyszczonego włókna „Crimplene” o wadze 10 gramów zanurzano na okres 30 minut do płynu o temperaturze 60°C. Płyny te, które początkowo miały wygląd mleczny, w miarę obróbki stawały się klarowniejsze. Próbki nawijano na suszarkę nawojową bez płukania, suszono w temperaturze 70°C w ciągu 30 minut a następnie pozostawiono na noc w celu sieciowania. Następnie oceniano związanie tiolu albo przez płukanie próbek w wodzie o temperaturze 60°C, zawierającej 1% niejonowego detergenta, albo przez gotowanie ich w heksanie w ciągu 10 minut. Następnie płukane i niepłukane próbki poddawano barwieniu jodem i oceniano różnice w barwie. Uzyskane wyniki uwidocznione w tablicy II.

Przykład X. Wodne płyny impregnacyjne zawierające emulsje A, C, D, E, F i G użyto do obróbki oczyszczonego włókna „Crimplene”. Płyny te zawierały 1% (w odniesieniu do ilości włókna) poszczególnych tioli. pH płynów doprowadzano do wartości 3,5 za pomocą kwasu octowego i prowadzono obróbkę przy stosunku cieczy do włókna 20:1, w ciągu 30 minut w temperaturze 60°C. Po upływie 15 minut do roztworu wprowadzano nadtlenek wodoru w takiej ilości aby końcowe stężenie objętościowo wynosiło 1. Płyny te w miarę obróbki włókna traciły swój mleczny wygląd, stając się klarowniejsze. Próbki nawijano na suszarkę nawojową bez płukania i suszono w suszarce w temperaturze 60°C w ciągu 30 minut. Próbki następnie kondycjonowano przez noc w atmosferze o wilgotności 60% w temperaturze 20°C, a potem poddawano badaniom chwytu. Tiole E, F i G nadawały tkaninie z „Crimplenu” niezwykle miękką i przyjemny chwyt, tiole A i D nadawały bardzo dużą miękkość, zaś tiol C powodował, że materiał miał chwyt wyraźnie bardziej miękki niż materiał nieobrabiany.

Przykład XI. Przeprowadzono badania w celu wykazania, że tiol A po naniesieniu na włókno „Crimplene” jest niezwykle odporny na wypłukanie. Tiolem A obrabiano oczyszczony „Crimplene”, w sposób opisany w przykładzie X. Próbki po obróbce kondycjonowano w ciągu 3 dni w temperaturze pokojowej przy wilgotności względnej 66%, a następnie oceniano związanie tiolu podczas wypłukiwania. Na doskonałą trwałość obróbki wskazuje fakt, że nie stwierdzono różnic w chwycie lub w stopniu barwienia jodem dla próbek płukanych i nie płukanych. Próbki poddano płukaniu w następujących roztworach: a) detergent jonowy o stężeniu 1 g/l ÷ b) węglan sodu o stężeniu 2 g/l; c) węglan sodu 2 g/l i wodorosiarczek sodu 3 g/l. Próbki płukano w roztworach o temperaturze 40, 70 i 100°C przez okres 10 min. Obrabiane próbki wykazały pełną odporność na symulowane pocenie przy pH = 5,5 i 8,0.

Przykład XII. W przykładzie tym środek wykańczający stosowano w środowisku kwaśnym, w celu uzyskania optymalnego przysysania się tiolu do włókna, a następnie środowisko alkalizowano, w celu maksymalnego związania i usieciowania tiolu.

„Crimplene” obrabiano płynem stosowanym w stosunku 20 : 1, zawierającym rozcieńczoną wodną zawiesinę emulsji A (100 g/l) o pH doprowadzonym do wartości 4 za pomocą kwasu octowego. Tkaninę zanurzano do płynu o temperaturze 60°C. W ciągu 15 minut płyn stawał się zasadniczo całkowicie klarowny, tracąc swój początkowy, mleczno-biały wygląd. Następnie pH płynu doprowadzano do wartości 8,5 lub 10,0 dodając albo a) dziesięciowodny fosforan dwusodowy w ilości 3,5 g/l i dziesięciowodny fosforan trójsodowy w ilości 1,5 g/l, albo b) dziesięciowodny fosforan dwusodowy w ilości 2,5 g/l i dziesięciowodny fosforan trójsodowy w ilości 2,5 g/l. Do roztworu (a) dodawano również 5% obj. nadtlenu wodoru o stężeniu 20% obj. Obróbkę tkanin prowadzono w ciągu następnych 15 minut, po czym nawijano je na suszarkę nawojową i suszono w temperaturze 60°C. Niektóre z badanych próbek płukano w roztworze detergenta niejonowego (1 g/l) w temperaturze 70°C w ciągu 10 minut. Obrabiane próbki zarówno płukane, jak i niepłukane miały znacznie miękki chwyt niż materiał nieobrabiany. Próby barwienia za pomocą jodu próbek płukanych, jak i niepłukanych wykazały, że podczas płukania nie ma strat politiolu.

Przykład XIII. Wodne płyny zawierające emulsje A, E, G—M użyto do obróbki oczyszczonej, surowej przędzy poliestrowej przy czym zawartość każdego z tioli wynosiła 1% w odniesieniu do wagowej ilości włókna. pH płynów doprowadzono do wartości 4,0 za pomocą kwasu octowego i obrabiano włókna przy stosunku cieczy do włókna 20 : 1 w ciągu 30 minut w temperaturze 60°C. Po upływie 15 minut do płynu dodawano nadtlenek wodoru w takiej ilości, aby końcowe jego stężenie wynosiło 1% objętościowy. Płyny te początkowo mleczno—białe, stopniowo stawały się klarowne. Próbkę tkanin nawinięto na suszarkę nawojową i suszono w suszarce w temperaturze 60°C w ciągu 30 minut, a następnie kondycjonowano przez noc w temperaturze 20°C i przy wilgotności względnej 66%. Niektóre próbki płukano w roztworze, zawierającym w 1 l 2 g niejonowego detergenta, w temperaturze 70°C w ciągu 10 minut, a następnie suszono i kondycjonowano jak poprzednio. Zarówno płukane, jak i niepłukane próbki poddano badaniom chwytu oraz trwałość oceniano na drodze badania barwienia za pomocą jodu. Uzyskane wyniki zestawiano w tablicy 3.

Chwyt próbek oceniano według poniższej skali:

- 1 — Niezwykle miękka i przyjemna w dotyku,
- 2 — Bardzo miękka,
- 3 — Miękka,
- 4 — Nieco miększa niż materiał nieobrabiany,
- 5 — Szorstka (nieobrabiany).

Przykład XIV. W przykładzie tym zilustrowano zastosowanie różnych katalizatorów do związania emulsji A. Emulsję tę rozcieńczono wodą, i w niektórych przypadkach dodano kwasu octowego. Następnie próbki tkaniny z „Crimplene” o wadze 10 g każda, poddano obróbce otrzymanymi płynami, w ciągu 15 minut w temperaturze 60°C, przy czym ilości płynu do ilości włókna wynosił 20 : 1. Katalizatory sieciowania, będące ciałami stałymi po dodaniu do kąpieli, gwałtownie uległy rozprowadzeniu. Obróbkę tkanin kontynuowano w ciągu następnych 15 minut w tych samych warunkach, a następnie próbki nawinięto bez płukania na suszarkę nawojową i suszono w suszarce w temperaturze 55°C w ciągu 30 minut. Następnie oceniano związanie tiolu przez płukanie próbek w wodzie z dodatkiem detergenta niejonowego (1 g/l) albo w temperaturze 70°C w ciągu 10 minut, albo w temperaturze 85°C w ciągu 5 minut. Próbkę płukane i niepłukane barwiono za pomocą jodu i oceniano efekty barwienia w oparciu o pomiary z wykorzystaniem szerek skali. Uzyskane wyniki przedstawiono w tablicy 4. Wszystkie próbki miały miękniejszy i przyjemniejszy chwyt niż „Crimplene” nieobrabiany.

Przykład XV. Płasko tkaną tkaninę zmieszanego włókna poliestrowo—bawełnianego (50:50) nasączono płynami a, b i c aż do pochłonięcia 70%, suszono przy zachowaniu ich pierwotnego kształtu na ramach rozciągających w temperaturze 60°C i ogrzano do temperatury 140°C w ciągu 5 minut. Kąty mięcia na sucho określano metodą Monsanto, używając w każdym teście 12 próbek (sześć zginiatano zgodnie z kierunkiem wątku i sześć — zgodnie z kierunkiem osnowy). Próbkę zginiatano siłą 2 kg działającą przez okres 3 minut a następnie zawieszano na drucie i po dalszych 3 minutach mierzono kąt zmięcia. Podane niżej wartości są średnią arytmetyczną połowy sum kątów mięcia zgodnie z kierunkiem osnowy i wątku. Naprężenie rozrywające określoną metodą Elmendorfa zgodnie z normą TAPPI—T 414m—49. Używano w tych badaniach trzech próbek o wymiarach 63 na 63 mm, rozrywając je zgodnie z kierunkiem osnowy. Uzyskane wyniki przedstawiono w tablicy 5, gdzie termin „aminoplast” oznacza 50%-owy wodny roztwór bis—(N—hydroksymetylo)—dwyhydroksyetylenomocznika.

Przykład XVI. Wykonano próbę w celu wykazania, że emulsje tioli mogą nadawać własności antystatyczne. Próbkę oczyszczonej tkaniny z włókna „Crimplene” o wadze 10 g każda obrabiano za pomocą płynu zawierającego:

Emulsja A	20 g
Wodny roztwór kwasu octowego (5%)	4 ml
Woda	176 ml

o temperaturze 60°C w ciągu 30 minut, przy czym płyn początkowo o mlecznym wyglądzie, w miarę obróbki stawał się klarowniejszy. Po upływie 15 minut dodano nadtlenek wodoru w takiej ilości, aby uzyskać stężenie 2% objętościowych. Próbkę nawinięto na suszarkę nawojową i wysuszono w temperaturze 60°C w ciągu 20 minut. Próbkę i kawałek tkaniny surowej poddano obróbce cieplnej w ciągu 30 sekund w temperaturze 165°C. Obie tkaniny umieszczono w odległości 6 mm nad popielniczką zawierającą popiół z papierosów. Próbkę nieobrabiana została pokryta popiołem, zaś na próbce poddanej obróbce nie stwierdzono śladów popiołu.

Przykład XVII. W przykładzie tym wykazano, że emulsje tiolowe nadają własności przeciwbudzące. Tkaninę z włókna „Crimplene” obrabiano według sposobu opisanego w przykładzie XV, lecz z tą różnicą, że nie zastosowano obróbki cieplnej. Próbkę tkaniny obrabianej i nieobrabianej zadrukowano następnie w pasy przy użyciu trzech kompozycji brudzących. Każdy pas zadrukowany miał szerokość 3 cm i oddzielony był od

następnego drukowanego przy użyciu innej kompozycji pasem niezadrukowanym również o szerokości 3 cm. Kompozycja brudząca A była mieszaniną brudnego, zużytego oleju silnikowego (50%) i wazeliny (50%). Kompozycja B stanowiła roztwór lanoliny (84%) i trójchloroetylen (16%). Kompozycja C stanowiła mieszanina odsianego pyłu z odkurzacza (20%), lanoliny (60%) i trójchloroetylen (20%).

Próbki suszono w suszarce w temperaturze 35°C w ciągu 2 godzin, a następnie część obrabianych i nieobrabianych zabrudzonych tkanin prano w ciągu 30 minut w pralce, w temperaturze 40°C, przy użyciu roztworu detergenta anionowego o stężeniu 5 g/l. Próbki tkanin suszono następnie w suszarce w temperaturze 60°C i oceniano ilość pozostałego brudu oraz odporność na redepozycję brudu.

Próbki obrabiane utraciły w praniu niemal całkowicie brud oraz zasadniczo nie stwierdzono redepozycji brudu na niezabrudzonych częściach tkaniny. Na próbkach nieobrabianych pozostała znaczna część brudu, a ponadto na niezabrudzonych pierwotnie częściach tkaniny odłożyła się znaczna ilość brudu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób modyfikowania syntetycznych włókien, z n a m i e n n y t y m, że poddaje się obróbce włókno nie zawierające substancji keratynowych za pomocą politiolu, zawierającego co najmniej dwie grupy tiolowe w cząsteczce i zawierającego ponadto rodnik alkoholu wielowodorotlenowego, związane z tym rodnikiem co najmniej dwa łańcuchy polioksyalkilenowe oraz związane poprzez atomy tlenu z atomami węgla łańcuchów polioksyalkilenowych co najmniej dwie reszty wybrane spośród grupy obejmującej reszty acylowe zawierających grupy tiolowe alifatycznych kwasów karboksylowych i reszty alkoholi alifatycznych zawierające grupy tiolowe po usunięciu grupy hydroksylowej, przy czym politiol nanosi się na włókno w ilości 0,1–10% wagowych w odniesieniu do włókna, przez zanurzenie obrabianego włókna w wodnym środowisku o wartości pH 3–6 i temperaturze do 95°C, przy czym naniesiony politiol poddaje sieciowaniu przed naniesieniem na włókno, w czasie nanoszenia lub po naniesieniu, korzystnie w temperaturze 30–180°C, a zwłaszcza w temperaturze 180–220°C jeśli sieciowanie połączone jest z obróbką cieplną i/lub przy wartości pH powyżej 7, korzystnie 7,5–12,0 i ewentualnie w obecności katalizatora.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się politiol o sześciu grupach i ciężarze cząsteczkowym 400–10000.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się politiol o wzorze 1, w którym m oznacza liczbę całkowitą większą od 0 wynoszącą co najmniej 1, która może przybierać różne wartości w łańcuchach oznaczonych symbolami p i (q–1), n oznacza dodatnią liczbę całkowitą nie większą od 2, p oznacza dodatnią liczbę całkowitą co najmniej 2, q oznacza dodatnią liczbę całkowitą spełniającą warunek, że wyrażenie (p+q) wynosi co najmniej 3 i nie więcej jak 7, alkilen oznacza łańcuch zawierający od 2–6 atomów węgla między kolejnymi atomami tlenu, R oznacza alifatyczny rodnik węglowodorowy zawierający co najmniej 2 atomy węgla, zaś X oznacza rodnik alifatyczny zawierający co najmniej 1 grupę tiolową.

4. Sposób według zastrz. 3, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się politiol o wzorze 2, w którym R, alkilen, m, p i q mają znaczenie podane w zastrz. 3, zaś r oznacza dodatnią liczbę całkowitą.

5. Sposób według zastrz. 4, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się politiol o wzorze 3, w którym alkilen, m, p i q mają znaczenie podane w zastrz. 4, u wynosi 1 lub 2, zaś R¹ oznacza rodnik alifatyczny zawierający od 2 do 6 atomów węgla.

6. Sposób według zastrz. 5, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się politiol o wzorze 5 lub 6, w którym alkilen oznacza łańcuch zawierający 2–4 atomy węgla między kolejnymi atomami tlenu, symbole u i m mają znaczenie podane w zastrz. 5, R² oznacza węglowodorowy rodnik alifatyczny zawierający 3–6 atomów węgla, zaś p₃ oznacza całkowitą wartość liczbową 3–6.

7. Sposób według zastrz. 6, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się politiol o wzorze 7, 8, 9, 10, 11 lub 12, w których to wzorach symbole m i u mają znaczenie podane w zastrz. 6, zaś t oznacza wartość liczbową 2 lub 3.

8. Sposób według zastrz. 7, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się politiol o ciężarze cząsteczkowym 1000–7500, o wzorze 14, 15, 16 lub 13, w których to wzorach symbol m ma znaczenie podane w zastrz. 7.

9. Sposób według zastrz. 3, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się politiol o wzorze 17, gdzie R³ oznacza grupę -OH, grupę o wzorze 18 lub grupę o wzorze 19, R oznacza alkilen, m, p i q mają znaczenie podane w zastrz. 3, u oznacza wartość liczbową 1 lub 2, zaś y oznacza całkowitą wartość liczbową co najmniej 1, która może przybierać różne wartości w każdym z łańcuchów p.

10. Sposób według zastrz. 9, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się politiol o wzorze 20, w którym alkilen, m, p, q i R³ mają znaczenie podane w zastrz. 9, a R¹ oznacza rodnik alifatyczny o 2–6 atomach węgla.

11. Sposób według zastrz. 10, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się politiol o wzorze 21, w którym alkilen i m mają znaczenie podane w zastrz. 10, R² oznacza rodnik alifatyczny o 3–6 atomach węgla, symbol p₃ oznacza całkowitą wartość liczbową 3–6, a R³ oznacza grupę OH, grupę o wzorze 18 lub grupę o wzorze 19.

12. Sposób według zastrz. 11, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się politiol o wzorze 22 lub 23, w których to wzorach m ma znaczenie podane w zastrz. 11, R^2 oznacza rodnik alifatyczny o 3–6 atomach węgla, p_3 oznacza całkowitą wartość liczbową 3–6, symbol t oznacza wartość liczbową 2 lub 3, a symbol v oznacza całkowitą wartość liczbową co najmniej 1, która może przybierać różne wartości liczbowe w każdym z m łańcuchów p.

13. Sposób według zastrz. 12, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się politiol o wzorze 24, w którym m ma znaczenie podane w zastrz. 12, zaś średni ciężar cząsteczkowy wynosi 750–7500.

14. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako katalizator stosuje się zasadę, sykatywę, siarkę, związek organiczny zawierający siarkę, w których atomy siarki nie występują wyłącznie w postaci grup merkaptanowych, katalizator wolnorodnikowy, sól metalu ciężkiego i kwasu o mocy ($-\log pK$) poniżej 5 lub związek chelatowy metalu ciężkiego, łącznie ze związkami chelatowymi stanowiącymi jednocześnie sole.

15. Sposób według zastrz. 14, z n a m i e n n y t y m, że jako katalizator wolnorodnikowy stosuje się nadtlenuk wodoru.

Tablica 1

Tiol	Produkt addycji związków		Średni ciężar cząsteczkowy polioliu	Kwas estryfikujący	Liczba grup tiolowych
C	gliceryna	tlenek propylenu	700	tioglikolowy	3
D	gliceryna	tlenek propylenu	3000	tioglikolowy	3
E	gliceryna	tlenek propylenu	6200	tioglikolowy	3
F	glikol propylenowy	tlenek propylenu	2000	tioglikolowy	2
G	gliceryna	tlenek propylenu	4000	tioglikolowy	2
H	gliceryna	tlenek propylenu	4000	2-merkaptopropionowy	3
I	heksantriol-1,2,6	tlenek propylenu	1500	tioglikolowy	3
J	pentaerytryt	tlenek propylenu	2000	tioglikolowy	4
K	gliceryna	tlenek propylenu	1000	3-merkaptopropionowy	3
L	butandiol-1,4	czterowodorofuran	1000	tioglikolowy	2

Tablica 2

Płyn	1	2	3	4	5	6	7	8
Emulsja A (g)	20	20	20	20	20	20	20	20
5%-owy wodny roztwór kwasu octowego (ml)	4	4	4	4	4	4	4	4
20%-owy wodny roztwór nadtlenu wodoru (ml)	—	15	10	5	2	1	—	—
1%-owy wodny roztwór siarczuanu miedzi (ml)	—	—	—	—	—	—	2,5	—
1%-owy roztwór wodny chlorku żelazowego (ml)	—	—	—	—	—	—	—	2,5
woda (ml)	176	161	166	171	174	175	173,5	173,5
Zabarwienie jodem po:								
(a) płukaniu w wodzie w temperaturze 60°C	2	5	5	5	2–3	2	4	3–4
(b) gotowaniu w n-heksanie	1–2	5	5	5	1–2	1–2	3–4	2

Tablica 3

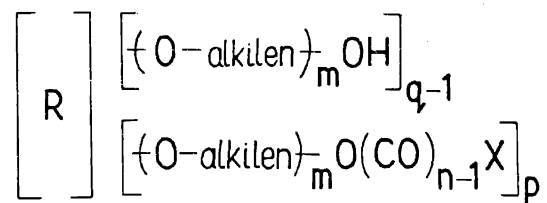
Emulsja	Chwyt próbki nie płukanej	Chwyt próbki płukanej	Barwienie jodem po płukaniu
A	2	2	3-4
E	1	2	—
G	1	1	4
H	1	1	—
I	1	3	—
J	2	3	2-3
K	3	2	2-3
L	1	1	4
M	3	3	3
Próbka nieobrabiana	5	5	—

Tablica 4

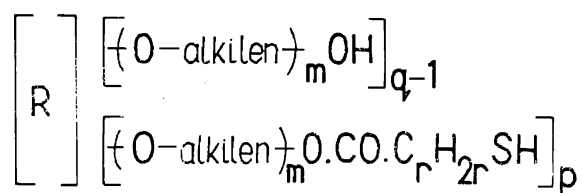
Płyn	1	2	3	4
Emulsja A (g)	20	20	20	20
10%-owy kwas octowy (ml)	—	—	—	—
Woda (ml)	180	179	180	179
N,N-dwuetylomocznik (g)	—	—	0,25	—
Pięciometylenodwutiokarbminian piperydyny (g)	—	—	—	0,25
Barwienie jodem po płukaniu	2	2	5	5

Tablica 5

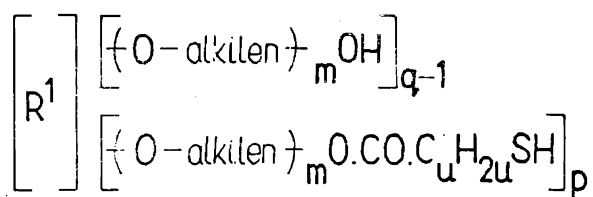
Płyn	Próbka nie obrabiana	a	b	c
Aminiplast (g/l)	—	150	150	150
MgCl ₂ ·6H ₂ O (g/l)	—	20	20	20
Emulsja N (g/l)	—	—	30	—
Emulsja O (g/l)	—	—	—	30
Kąt mięcia (°)	94	117	122	128
Napężenie rozrywające (g)	1344	1320	1376	1368



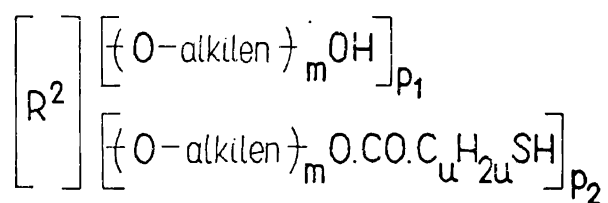
Wzór 1



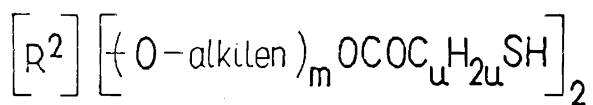
Wzór 2



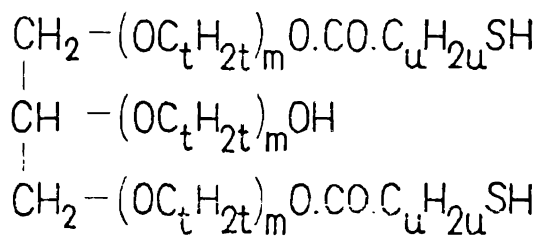
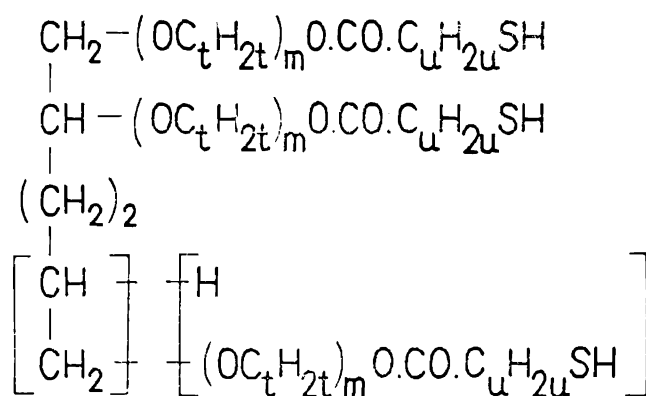
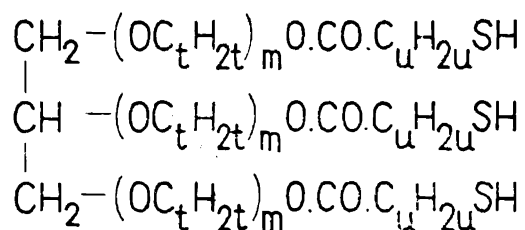
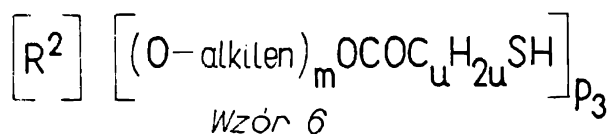
Wzór 3

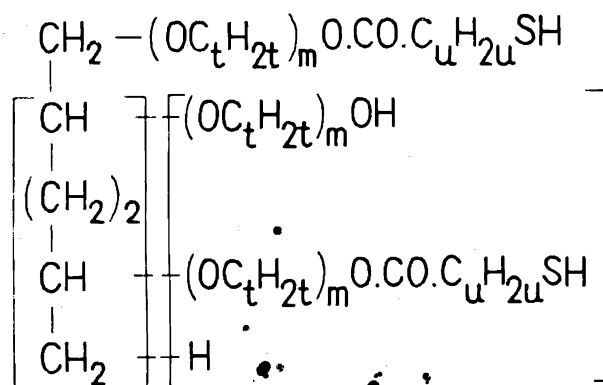


Wzór 4

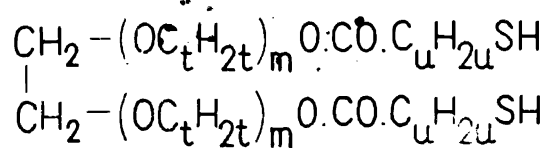


Wzór 5

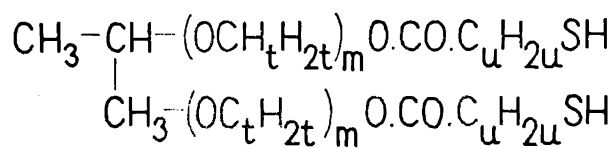




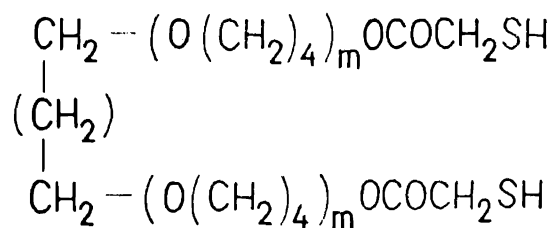
Wzór 10



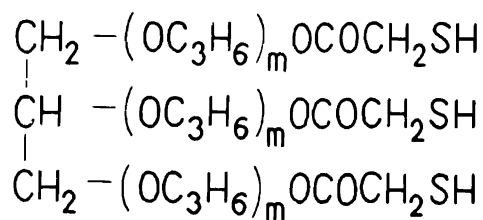
Wzór 11



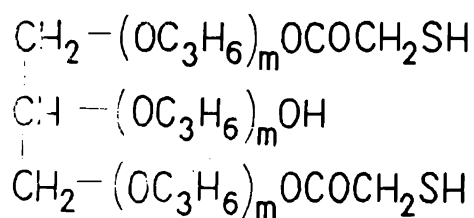
Wzór 12



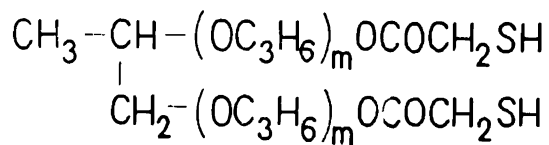
Wzór 13



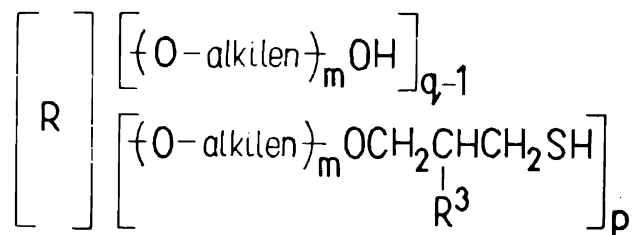
Wzór 14



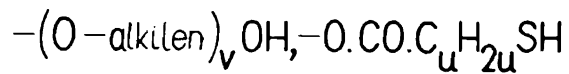
Wzór 15



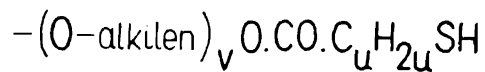
Wzór 16



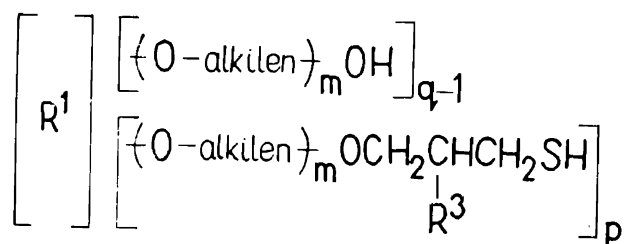
Wzór 17



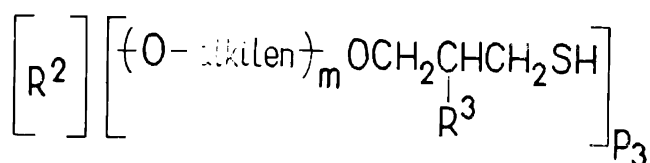
Wzór 18



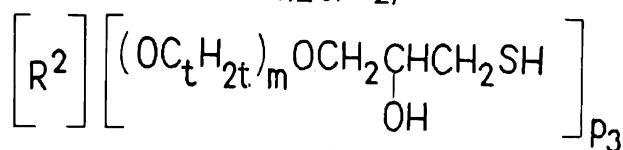
Wzór 19



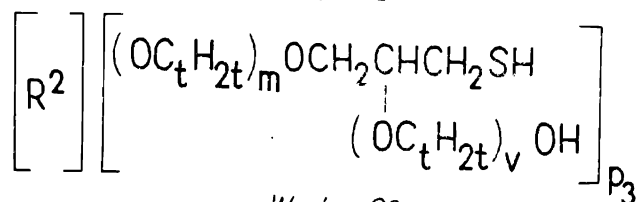
Wzór 20



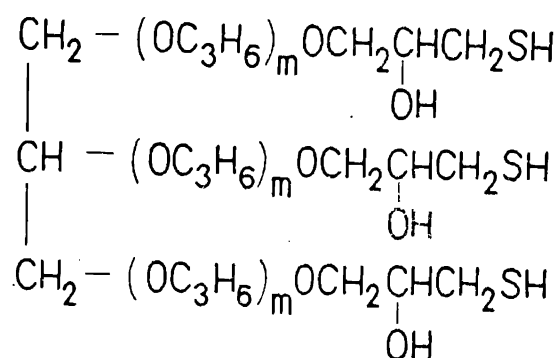
Wzór 21



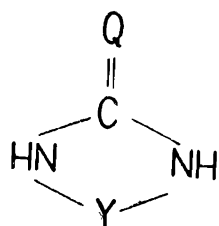
Wzór 22



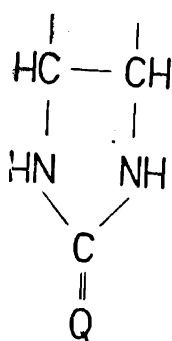
Wzór 23



Wzór 24



Wzór 25



Wzór 26



Wzór 27

