

Warszawa, 18 lutego 1939 r.

URZĄD PATENTOWY



D 06 m 1/00

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 27759.

Kl. 8 k, 3.

Imperial Chemical Industries Limited
(Londyn, Wielka Brytania).

Sposób nadawania materiałom celulozowym nieprzemakalności.

Zgłoszono 4 czerwca 1937 r.

Udzielono 22 grudnia 1938 r.

Pierwszeństwo: 8 czerwca 1936 r. (Wielka Brytania).

Wynalazek dotyczy obróbki materiałów celulozowych z włókien naturalnych lub celulozy regenerowanej w celu nadania im nieprzemakalności.

Do obróbki według wynalazku nadają się włókna lnu, juty, konopi i sysału, masa drzewna oraz inne odpadki nasion bawełny albo łyko lub inne materiały roślinne o budowie włóknistej.

Wynalazek można stosować do obróbki włókien w jakimkolwiek stadium przetwarzania ich na przędzę lub inne materiały. Dotyczy on w szczególności wytwarzania materiałów tkanych lub przędzy, złożonych całkowicie z materiału celulozowego,

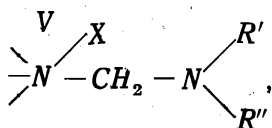
oraz materiałów tkanych lub przędzy z włókien mieszanych.

Nieprzemakalność, nadawana sposobem według wynalazku, jest trwała, to znaczy, że niepogoda, pranie, czyszczenie na sucho lub inne zabiegi oczyszczania nie szkoda takiemu wykończeniu. Ponadto materiały obrobione, np. przędza i tkaniny, są miękkie w dotyku. Zmieniając warunki obróbki według wynalazku można otrzymywać tkaniny i przędzę o różnej miękkości. To zmiękczenie jest również trwałe. Materiały obrobione zgodnie z wynalazkiem łatwo układają się w piękne fałdy.

Sposób według wynalazku można sto-

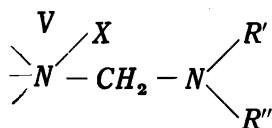
sować do farbowanych lub niefarbowanych materiałów celulozowych. Jeżeli materiały zostały zabarwione pewnymi barwnikami substancywnymi, to dalszym efektem obróbki jest lepsze związanie barwnika z włóknem.

Zgodnie z wynalazkiem materiały celulozowe napawa się wodnym roztworem lub zawiesiną czwartorzędowego związku amonowego o wzorze ogólnym:



następnie materiał ogrzewa się do temperatury rozkładu tego związku, najlepiej po uprzednim wysuszeniu.

We wzorze ogólnym



R' i R'' oznaczają rodniki, z których co najmniej jeden zawiera alifatyczny rodnik węglowodorowy o 10 lub większej liczbie atomów węgla, zarówno normalny jak i rozgałęziony, nasycony lub nienasycony, albo też resztę acylową lub estrową. Na przykład, grupa NR' . R'' może mieć postać $Alk - CO - NR''$, przy czym R'' oznacza wtedy wodór albo rodnik węglowodorowy; albo też grupa $NR' R''$ może mieć postać $Alk - N . COOR''$ i wtedy Alk jest alifatycznym rodnikiem węglowodorowym o 10 lub większej liczbie atomów węgla, jak podano powyżej, R'' zaś oznacza tutaj niższy lub wyższy rodnik alkyłowy albo inną resztę alkoholową odpowiednią do wytwarzania estrów, np. benzyl.

V

We wzorze podanym powyżej N oznacza azot trzeciorzędowej aminy heterocyklicznej lub alifatycznej.

Typowym przykładem trzeciorzędowej aminy heterocyklicznej jest pirydyna, lecz można również posługiwać się pikoliną albo innym homologiem pirydyny, chinoliną albo N - alkylo - piperydyną albo N - benzylpiperydyną albo ich C - homologami; typowym przykładem alifatycznej aminy trzeciorzędowej jest trójmetyloamina, lecz można także stosować trójetyloaminę, trójbutyloaminę, trójetanoloaminę albo dwualkylcykloheksyloaminę.

Wreszcie we wzorze wyżej podanym X oznacza rodnik kwasu tworzącego sól czwartorzędowej zasady amonowej.

Na ogół napawanie materiału celulozowego wykonywa się w temperaturze poniżej 40°C , zwłaszcza jeżeli stosuje się rozcieńczone wodne roztwory (np. 0,1%); stosując roztwory bardziej stężone, np. 1%, można posługiwać się roztworem gorętszym, nawet wrzącym. W temperaturze powyżej 40°C roztwory stają się kwaśne i wtedy otrzymuje się gorsze wykończenie, nie tak odporne na działanie rozpuszczalników organicznych.

Na przykład, do obróbki tkanin bawełnianych, znanych w handlu jako popeliny, można stosować rozcieńczony roztwór stearyloamidometylochorku pirydynowego o stężeniu zaledwie 0,05%. Materiał napawa się tym roztworem i wyzima tak, aby zawierał ilość roztworu równą ciężarowi własnemu. W ten sposób ilość związku, którą materiał został nasycony, stanowi w przybliżeniu prawie taki sam % wagowy w stosunku do tkaniny, jak i w stosunku do ilości roztworu. 0,5%-owy roztwór stearyloamidometylochorku pirydynowego staje się niezdalny, o ile trzymano go w temperaturze 60°C dłużej niż przez 2 godziny albo w temperaturze 80°C dłużej niż przez godzinę.

W razie potrzeby do kąpieli można dodawać innych środków pomocniczych, np. czynników zwilżających, buforowych. Odpowiednimi środkami zwilżającymi są pro-

dukty kondensacji aldehydu mrówkowego z kwasem naftalenosulfonowym. W celu utrzymywania roztworów lub zawiesin w stanie obojętnym, a przynajmniej nie kwaśnym, aby uniknąć osłabienia materiału celulozowego, można do kąpieli dodawać substancji zasadowych, a zwłaszcza substancji wykazujących działanie buforowe.

Jako takie substancje odpowiednie są: pirydyna, boraks, fosforan dwusodowy albo octan sodowy. Sześciometylenoczworamina jest również odpowiednim środkiem pomocniczym, ponieważ podczas ogrzewania rozkłada się wydzielając amoniak.

Po zanurzeniu w roztworze wodnym materiał nasycony można suszyć przed ogrzewaniem, które ma spowodować rozkład soli czwartorzędowej. Jeżeli np. stosuje się stężony roztwór (który może być zaledwie 0,5%-owy) stearyloamidometylochorku pirydynowego, to suszenie jest zbyt ciężkie i mokry materiał można ogrzewać bezpośrednio do 120°C pod warunkiem, żeby wilgoć z materiału uchodziła szybko, np. w ciągu 1 minuty. W tych warunkach suszenie i ogrzewanie łączą się w jeden zabieg, dzięki któremu osiąga się trwały efekt nieprzemakalności. Na ogół w przypadku połączenia suszenia z ogrzewaniem odpowiednia temperatura wynosi 90 — 130°C. Również przy użyciu innych wyszczególnionych soli czwartorzędowych, nawet jeżeli stężenie roztworu wynosi zaledwie 0,1%, zabiegi suszenia i ogrzewania można połączyć, lecz osiągnięta nieprzemakalność nie jest tak trwała. Wskutek tego też dobrze jest suszyć przed ogrzewaniem. Suszenie najlepiej jest prowadzić w stosunkowo niskiej temperaturze, aby uniknąć przedwczesnego rozkładu soli, lecz temperatura suszenia ma mniejsze znaczenie, niż szybkość i inne warunki suszenia. Na przykład, materiał bawełniany, nasycony wodnym roztworem stearyloamidometylochorku pirydynowego i wysuszony w

mniej lub bardziej nieruchomym powietrzu, np. w piecu bez sztucznego krążenia, nie powinien podlegać suszeniu w temperaturze przewyższającej 40°C, ponieważ im wyższa jest temperatura suszenia w takich warunkach suszenia, tym bardziej zostaje obniżona ostateczna nieprzemakalność. Jeżeli natomiast materiał suszy się w szybkim strumieniu powietrza gorącego, wtedy temperatura suszenia może być bez szkody znacznie wyższa.

Ogrzewanie w celu rozkładu soli służy do nadania trwałej nieprzemakalności. Materiał nasycony roztworem zaczyna wykazywać nieprzemakalność po ogrzewaniu na sucho przez 10 minut w temperaturze 65°C, lecz najlepsze wyniki osiąga się prowadząc ogrzewanie w temperaturze 90 — 120°C. Gorsze wyniki otrzymuje się w wyższej temperaturze, np. 150°C, zwłaszcza jeżeli czas ogrzewania jest długi, np. 30 minut. Czas ogrzewania, potrzebny do wytworzenia żądanego wykończenia, waha się wraz z temperaturą a także zależy od rodzaju środka nasycającego. Czas ogrzewania należy skrócić w wyższych temperaturach. Na przykład przy użyciu stearyloamidometylochorku pirydynowego należy ogrzewać w temperaturze 105°C w ciągu 5 minut albo w temperaturze 120°C w ciągu 1,5 min. Czas ogrzewania powinien być oczywiście możliwie najkrótszy, aby uniknąć osłabienia materiału.

Podczas ogrzewania następuje rozkład soli, co przy użyciu związku pirydynowego można rozpoznać po wydzielaniu się zapachu pirydyny.

Przykład I. Pas materiału bawełnianego zanurza się na 10 minut w temperaturze 20°C w kąpieli utworzonej z roztworu 5 części stearyloamidometylochorku pirydynowego w 1 000 częściach wody. Nasycony materiał wyżyma się i ogrzewa przez 10 minut do 105°C. Otrzymuje się miękki w dotknięciu materiał nieprzemakalny. To wykończenie jest odporne na

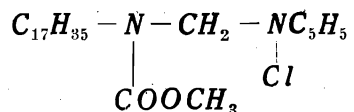
czyszczenie suche, a także na pranie i prasowanie.

Przykład II. Tkaninę z włókien wiskozowych zanurza się na 10 minut w roztworze 5 części stearyloamidometylochorku pirydynowego w 1 000 częściach wody w temperaturze 20°C. Nasycony materiał wyżyma się i ogrzewa w temperaturze 105°C przez 10 minut. Otrzymany materiał jest nieprzemakalny oraz miękki w dotknięciu, przy czym właściwości te są odporne na suche czyszczenie, pranie i prasowanie.

Przykład III. Pas materiału bawełnianego zanurza się na 15 minut do roztworu 5 części stearylometyloamidometylochorku pirydynowego w 1 000 częściach wody. Materiał wyżyma się, suszy w strumieniu ciepłego powietrza (30°C), a następnie ogrzewa przez 20 minut w temperaturze 105°C. Otrzymuje się materiał nieprzemakalny i miękki w dotknięciu. To wykończenie jest bardzo trwałe na czyszczenie na sucho i pranie z prasowaniem.

Przykład IV. Pas materiału bawełnianego napawa się w temperaturze pokojowej roztworem zawierającym 1 część kwasnego stearyloamidometylosiarczanu pirydynowego i 2 części pirydyny w 197 częściach wody. Tkaninę wyżyma się w celu usunięcia nadmiaru roztworu, a następnie suszy w strumieniu ciepłego powietrza (30°C), potem ogrzewa się przez 30 minut w suszarce w temperaturze 105°C. Gotowy materiał jest wysoce nieprzemakalny i przyjemnie miękki w dotknięciu. To wykończenie jest bardzo odporne na pranie, prasowanie i czyszczenie na sucho.

Przykład V. 100 części materiału bawełnianego, zabarwionego w zwykły sposób 2 częściami chlorazolowego błękitu nieba FF (Color Index nr 518), zanurza się na 15 minut w temperaturze 20°C w 2 000 części wody, zawierającej 10 części związku



t. j. *N* - karbometoksy - heptadecyloamidometylochorku pirydynowego. Nasycony materiał zabarwiony wyżyma się, suszy w temperaturze 40°C, a następnie ogrzewa przez 10 minut w temperaturze 100 — 105°C. Otrzymany materiał jest nieprzemakalny i wykazuje miękkość w dotknięciu. Trwałość wybarwienia w praniu została znacznie polepszona.

Przykład VI. Pas materiału bawełnianego, zabarwiony 2%-ami trwałej czerwieni chlorazolowej K (Color Index nr 278), napawa się w temperaturze pokojowej roztworem zawierającym 1 część palmityloamidometylochorku pirydynowego w 199 częściach wody. Materiał wyżyma się i suszy w temperaturze poniżej 40°C. W tym stanie odcień barwnika jest różny od odcienia wybarwienia nieobrobionego, gdyż jest bardziej żółty. Obrobiony materiał ogrzewa się w suszarce przez 10 minut w temperaturze 105°C. To ogrzewanie przywraca praktycznie biorąc odcień pierwotny, a wybarwienie przybiera tylko nieco słabszy ton. Wybarwienie wykazuje po obróbce lepszą trwałość na pranie (patrz Schultz Farbstofftabellen wyd. 7 str. XXXIII). Prócz tego materiał jest miękki w dotknięciu i nieprzemakalny. Wykończenie to jest odporne na pranie, prasowanie i czyszczenie na sucho.

Przykład VII. Pas materiału bawełnianego napawa się w temperaturze 35°C roztworem zawierającym 1 część stearyloamidometylochorku pirydynowego w 2 000 części wody. Materiał wyżyma się, suszy w temperaturze poniżej 40°C, a następnie ogrzewa przez 5 minut w temperaturze 120°C na suszarce bębnowej.

Wykończony materiał jest miękki i nieprzemakalny, przy czym wykończenie

jest trwałe na pranie, prasowanie i czyszczenie na sucho.

Przykład VIII. Pas materiału bawełnianego traktuje się w temperaturze pokojowej roztworem zawierającym 1 część stearyloamidometylochorku pirydynowego w 199 częściach wody. Materiał wyżyma się, suszy w temperaturze poniżej 40°C, a następnie ogrzewa w ciągu 1,5 min. w temperaturze 120°C na cylindrze osuszającym.

Obrobiony materiał jest bardzo miękki w dotknięciu i nieprzemakalny. Wykończenie to jest odporne na pranie, prasowanie oraz czyszczenie na sucho.

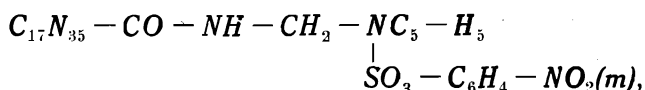
Przykład IX. 1 część stearyloamidometylosiarczynu pirydynowego (który można wytworzyć w sposób opisany poniżej) rozpuszcza się w 99 częściach wody w temperaturze pokojowej. Następnie roztworem tym napawa się sztukę materiału bawełnianego, wyżyma i suszy w ciepłym powietrzu (30°C). Wysuszony materiał ogrzewa się następnie przez 30 minut w temperaturze 105°C. Nieprzemakalność i

miętkość otrzymanego materiału są odporne na czyszczenie na sucho oraz pranie i prasowanie.

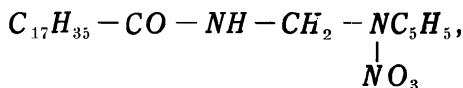
Stearyloamidometylosiarczyn pirydynowy, użyty w powyższym przykładzie, można wytworzyć w następujący sposób.

30 części wagowych stearyloamidu, 120 części pirydyny i 12 części para-formaldehydu miesza się ze sobą w temperaturze 90 — 100°C. Do tej ogrzewanej mieszaniny wpuszcza się gazowy dwutlenek siarki dopóty, aż próbka mieszaniny da przezroczysty roztwór w wodzie. Następnie z mieszaniny reakcyjnej przez ogrzewanie w temperaturze 40 — 50°C pod zmniejszonym ciśnieniem, np. 15 mm, odpędza się nie zmieniony para-formaldehyd oraz pirydynę. W ten sposób otrzymuje się żądany produkt w postaci lepkiej masy, którą można dalej oczyścić w razie potrzeby przez przemycie acetonem.

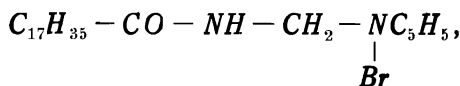
Do obróbki według wynalazku można stosować również stearyloamidometylo - m - nitrobenzenosulfonian pirydynowy o wzorze



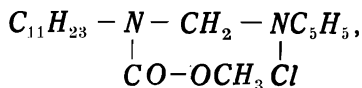
stearyloamidometyloazotan pirydynowy o wzorze



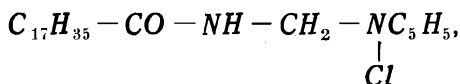
stearyloamidometylobromek pirydynowy o wzorze



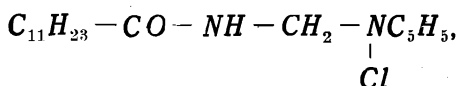
N - karbometoksyundecyloaminometylochlorek pirydynowy o wzorze



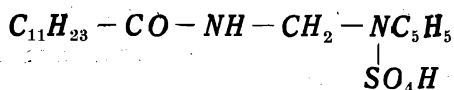
olejloamidometylochlorek pirydynowy o wzorze



lauryloamidometylochlorek pirydynowy o wzorze



lauryloamidometylowodorosiarczan pirydynowy, wytwarzany z mieszaniny kwasów z oleju kokosowego, który jest głównie związkiem



Zamiast wyżej podanych kwasów tłuszczowych można stosować inne. Tak więc można posługiwać się, jako materiałami wyjściowymi, kwasami tłuszczowymi z oleju palmowego, z oleju z nasion bawełny, łożu albo pokrewnymi kwasami takimi, jakie się otrzymuje w procesach uwodorniania tłuszczów. Podobnie w przypadku stosowania tych soli, do których wprowadzono potrzebny wyższy alifatyczny rodnik węglowodorowy za pomocą syntezy wyższej aminy tłuszczowej, np. undecyloaminy, można stosować również inne aminy, wytwarzane z alkoholi tłuszczowych otrzymywanych przez redukcję wyżej wspomnianych kwasów tłuszczowych, albo otrzymywane ze źródeł naturalnych takich, jak olbrot.

Niektóre z wyszczególnionych związków wytwarza się wprowadzając w zetknięcie ze sobą hydroksymetyloamid kwasu tłuszczowego oraz sól trzeciorzędowej aminy albo związek addycyjny trzeciorzędowej aminy i bezwodnika kwasu nieorganicznego, np. stearylohydroksymetyloamid (wytworzony ze stearyloamidu i para-aldehydu mrówkowego) traktuje się roztworem chlorowodoru pirydyny w pirydynie albo stearyloamid, para-aldehyd mrówkowy i bezwodny chlorowodorek, azotan, meta-nitrobenzoesan pirydyny itd. wprowadza się w reakcję ze sobą w roztworze pirydynowym, albo też stearylometyloamid, aldehyd mrówkowy i chlorowódor wprowadza się w reakcję, aby otrzymać chlorek stearylometyloamidometylowy, który następnie łączy się z pirydyną albo inną aminą trzeciorzędową.

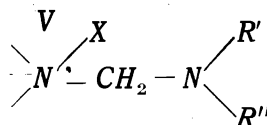
Metody wytwarzania niektórych związków, których stosowanie rozpatruje wynalazek niniejszy, są przedmiotem patentów angielskich nr nr 471 130, 475 119, 475 170.

Szczegóły postępowania można zmieniać w szerokich granicach nie przekraczając zakresu wynalazku. Na przykład temperatura rozkładu może się wahać od 70 do 200°C, czas zaś trwania obróbki dostosowuje się odpowiednio tak, żeby uniknąć niepożądanego osłabienia włókna. W praktyce czas ogrzewania może się wahać od kilku sekund do 1 godziny.

Stężenie roztworu do napawania może się wahać od 0,01 do 10%. Ilość stosowanego czynnika w stosunku do wagi obrabianego włókna można dobrać regulując ilość roztworu pozostającego na włóknie po wyjęciu cieczy; może ona wynosić 0,1 do 2% lub więcej w stosunku do wagi włókna.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób nadawania materiałom celulozowym nieprzemakalności, znamienny tym, że materiały napawa się wodnym roztworem lub zawiesiną soli czwartorzędowej zasady amonowej o wzorze ogólnym



w którym R' i R'' oznaczają rodniki, z których co najmniej jeden zawiera węglowodorowy rodnik alifatyczny o 10 lub więk-

szej liczbie atomów węgla, N oznacza atom azotu alifatycznej lub heterocyklicznej aminy trzeciorzędowej, X zaś oznacza rodnik kwasu, tworzącego sól czwartorzędowej zasady amonowej, po czym, ewentualnie po uprzednim wysuszeniu, ogrzewa się materiały do temperatury, w której wspomniana sól ulega rozkładowi np. 90° do 120°C.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako sól czwartorzędowej zasa-

dy amonowej stosuje się sól alkyloamido-
metylową pirydyny, w której rodnik alky-
lowy zawiera nie mniej niż 12 atomów wę-
gla.

3. Sposób według zastrz. 1, 2, zna-
mienny tym, że suszenie łączy się z ogrze-
waniem w jednym zabiegu i tę złożoną ob-

róbkę uskutecznia się w temperaturze mię-
dzy 90° a 130°.

Imperial Chemical
Industries Limited.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.