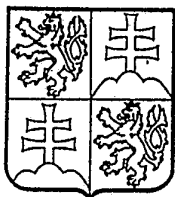


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

273 116

(21) PV 5522-87.M
(22) Přihlášeno 22 07 87

(40) Zveřejněno 12 07 90
(45) Vydáno 30 12 91

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁵
D 06 P 1/44,
D 06 P 1/64

(75) Autor vynálezu

PŘIKRYL JOSEF doc. ing. CSc., PARDUBICE,
KRYŠTŮFEK JIŘÍ ing., LIBEREC,
NOVROCÍK JAN ing. CSc.,
NOVROCÍKOVÁ MARTA ing., VALAŠSKÉ MEZIŘÍČÍ

(54)

Směsný přenášec pro barvení textilních vláken

(57) Směsný přenášec pro barvení textilních vláken, zejména polyesterových vláken nebo jejich směsí s přírodními vlákny, je stálý na světle, dobře emulgovatelný, s dobrou stabilitou v emulzi i disperzi organického barviva, umožňuje homogenní a stálé vybarvení textilního vlákna. Energeticky i technologicky nenáročný přenášec je tvořen 40 až 75 hmot. díly výševroucích aromatů z dealkylace pyrolyzního benzinu, získaných prostou destilací, až 20 hmot. díly isomerních dichlorbenzenů a/nebo až 16 hmot. díly technického xylenu. Zbývající součástí je 25 až 60 hmot. dílů emulgační složky.

Vynález se týká směsného přenášedce pro láznové barvení textilních vláken, zejména polyesterových vláken nebo jejich směsí s přírodními vlákny, na bázi aromatických uhlovodíků a emulgátorů.

Vysoká kompaktnost struktury polyesterových vláken vyžaduje láznové barvení vysokotlakým postupem při teplotách kolem 130 °C v tlakových barvicích aparátech. Aplikace přenášedců umožňuje barvení při nižších teplotách, včetně teplot mírně pod teplotou varu vody, umožňuje vyšší využití barviv, zejména při barvení na syté odstíny, zkrácení barvicích časů a zlepšení migrace disperzních barviv. Použití přenášedců je zvláště výhodné při jednoláznovém barvení směsí polyester/vlna, kde je nezbytné barvení při nižších teplotách (do 106 °C bez přísady, respektive do 115 °C za přísady ochranných textilních pomocných prostředků) s ohledem na hydrolytické poškození vlněného vlákna. V této aplikační oblasti je použití přenášedců celosvětově velmi rozšířené. Přenášedce jsou v převážné většině případů koncipovány jako směsi přenášedcově účinných látek a emulgátorů, které zabezpečí vytvoření jemné emulze přenášedcově účinné látky ve vodných barvicích lázních. Přenášedcově účinné látky přecházející při barvení z vodné emulze v barvicí lázni do hmoty polyesterového vlákna plastifikují jeho strukturu, což se projevuje snížením teploty skelného přechodu polymeru vlákna a urychlením difuze barviv i při nižších teplotách barvení. Základním požadavkem kladeným na tyto přenášedce je homogenní a stálé vybarvení textilního vlákna, dalšími jsou potom stálost na světle, dobrá emulgovatelnost a stabilita emulzí i stabilita disperze organických barviv. K tomuto účelu je v technické praxi používána řada organických sloučenin. Řadou patentů je chráněno použití nejrozličnějších aromatických uhlovodíků. Francouzský patent 1 303 819 využívá k danému účelu isomerních dialkyldifenylnmethanů, stejně jako německý 1 142 338 chrání navíc i použití halogen- a hydroxyderivátů difenylnmethanu i difenylnmethanu samotného. K přípravě přenášedců je možno použít i strukturálně blízkého bifenyly a jeho alkylhomologů, kde alkylskupina je methyl- nebo ethyl-. Použití těchto látek je předmětem francouzských patentů 2 139 947 a 2 143 842, britských 1 308 965, 1 356 885 a 1 394 614. V uvedených britských patentech je kromě bifenyly a alkylbifenyly chráněno použití dalších výševroucích aromatických uhlovodíků - naftalenu, fenantrenu, fluorenu, dibenzo /b,d/ furanu a také alkylbenzenů, kde alkyl je ethyl-, propyl-, butyl- nebo methyl-. Také francouzský patent 2 060 024 využívá přenášedcových vlastností alkylbenzenů s uvedenými skupinami. Dalším často používaným uhlovodíkem je naftalen a jeho alkylhomology. Tyto sloučeniny jsou chráněny britským patentem 915 342 /mono- až polymethyl-naftaleny/ patentem NSR 1 183 470 /isomerní methyl a ethyl-naftaleny/, americkým 3 925 013 /směs naftalenu s bifenylem/ a francouzským 2 913 865 /methyl-naftaleny a dibenzo /b,d/ furan/. Americký patent 4 000 969 využívá přenášedcových vlastností cyklohexylbenzenů a jeho alkylhomologů nebo alkoxyalkylderivátů. Další skupinou látek s přenášedcovými vlastnostmi jsou kyslíkaté sloučeniny - étery a estery. Arylglykolové étery ve směsi s trichlorbenzenem (zejména potom 2-fenoxyethanol) jsou chráněny britským patentem 1 021 806, zatímco další britský patent 1 139 108 využívá přenášedcových vlastností naftyl-éterů nebo tetrahydronaftylalkyléterů, kde alkyl je methyl-, ethyl-, propyl- nebo butyl-. Výhodné přenášedcové vlastnosti vykazují estery kyseliny salicylové, například n-butylsalicylát (československý vynález 88 660), popřípadě s éterifikovanou -OH skupinou (francouzský patent 1 411 246) nebo dihalogen-, dialkyl- nebo dialkoxyderiváty této kyseliny (britský patent 1 391 241). Další esterickou přenášedcovou komponentu tvoří arylestery kyseliny uhličitě chráněné francouzským patentem 1 190 386. Použití esterů C₁₋₅ monokarboxylových kyselin substituovaných fenoxy skupinou, například methylesteru kyseliny fenoxymraňové, je předmětem britského patentu 896 938, podobně je tomu u adičních sloučenin esterů alifatických hydroxykarboxylových kyselin a alkyleneoxidem ve francouzském patentu 1 536 648. V řadě dalších patentů je uvedeno využití přenášedcových vlastností esterů kyselin s minimálně jedním aromatickým jádrem v molekule, například: alkylesterů kyselin alkyl-, halogen- nebo alkoxybenzoových (francouzský patent 2 244 860), esterů kyselin skořicové, popřípadě jejich hydroxidy, nebo alkoxyderivátů (francouzský patent

2 348 310), esterů kyselin 1- a 2-naftoových s benzylalkoholem nebo fenolem (patent USA 3 893 805), směsných fenylalkylftalátů a fenylbenzylftalátů (patent USA 4 032 291), arylbenzoátů, fenyl a naftylbenzoátů ve směsi s aromatickými étery (britský patent 839 130). Další významnou přenášecí komponentou je 2-hydroxybifenyl buď samotný (francouzský patent 2 015 777), nebo ve formě sodné soli (patent SSSR 147 281) nebo ve směsi s bifenylem a sodnou solí sulfonované kyseliny olejové (československý vynález 143 307). Ve většině případů se jedná o sloučeniny vyráběné z čistých chemikálií (všechny estery a étery) technologicky i energeticky náročnými procesy (například bifenyl, alkylnaftaleny) a jejich cena je proto vysoká. V řadě případů jsou tyto čisté komponenty krystalické látky (například naftalen, bifenyl a jeho deriváty, fenylbenzoát, ftalimid aj.), které je nutno aplikovat ve formě roztoků v rozpouštědlech a kapalných přenášecích látkách. Sklony ke krystalizaci jsou nevýhodou z hlediska skladování přenášecích produktů, zejména za nižších teplot v zimním období.

Nyní bylo zjištěno, že velmi výhodné vlastnosti vykazuje přenášecí podle vynálezu, jehož podstatou je, že je tvořen 40 až 75 hmot. díly výševroucích aromátů z dealkylace pyrolyzního benzínu, získaných prostou destilací. Tato frakce obsahuje 0,5 až 11 % hmot. C_8 alkylaromátů, 13 až 19 % hmot. C_9 alkylaromátů, 12 až 19 % hmot. naftalenu, 0,5 až 3 % hmot. isomerních methylnaftalenů, 18 až 30 % hmot. bifenylů, 6 až 12 % hmot. isomerních methylbifenylů, 2 až 4 % hmot. isomerních ethylbifenylů, 5 až 6 % hmot. fluorenu, 2 až 4 % hmot. fenanthrenu, 3 až 4 % hmot. difenylmetanu a difenylethanu a až 40 % hmot. metyletylbifenylů. Další součástí je až 20 hmot. dílů isomerních dichlorbenzenů a/nebo až 16 hmot. dílů technického xylenu. Zbývající součástí je 25 až 60 hmot. dílů emulgační složky na bázi oxyethylovaných organických sloučenin, obsahujících v molekule C_9 až C_{12} alkylový řetězec a anionaktivní složky na bázi triethylamonných solí sulfoesterů etoxylovaných alkylfenolů, s výhodou monylfenolů, nebo alkylbenzenových sulfokyselin, s výhodou dodecylbenzenových sulfokyselin.

Uhlovodíková pyrolyzní frakce použitá jako přenášecí účinná složka obsahuje široké spektrum komponent s různou molekulovou hmotností a afinitou k polyesterovému vláknu. Zejména při obvyklém neizotermním barvení vytahují komponenty přenášecí na vlákno postupně, což zabezpečuje rovnoměrnější a egálnější vybarvení s menším sklonem k pruhoovitosti (barré efekt), než u obvyklých přenášecích složených z jedné nebo několika málo komponent. Směs vykazuje dále vysokou přenášecí účinnost vlivem synergického působení složek ve směsi. Další výhodou je nepatrný sklon ke krystalizaci komponent ze směsi přenášecího produktu v důsledku eutektického působení složek, což je významné při skladování přenášecích produktů zejména při nízkých teplotách. Výše uvedené výhody široké distribuce komponent přenášecí účinné složky lze obtížně dosáhnout přímým mísením jednotlivých čistých složek s ohledem na velmi široký sortiment surovin, který by bylo pro výrobu produktu třeba zajistit. Tato nevýhoda je odstraněna u přenášecí podle vynálezu, který využívá již stávající technologickou směs výhodných vlastností, která je navíc ve srovnání s obvyklými přenášecími komponentami ekonomicky velmi výhodnou surovinou. Náklady na zajištění přenášecí směsi podle vynálezu jsou, zejména díky nákladům na přípravu uhlovodíkové směsi, podstatně nižší ve srovnání s dosavadním stavem. Přenášecí směs podle vynálezu se vyznačuje dále velmi malou těžkostí a sníženou zdravotní škodlivostí. Použití této přenášecí směsi pro barvení textilních vláken proto tedy znamená také významné zlepšení hygieny a bezpečnosti práce.

Praktické sestavení přenášecí směsi podle vynálezu uvádějí následující příklady, přičemž příklad 1 představuje současný technický stav využití obdobné surovinové základny.

Příklad 1

Přenášecí směs obsahující 4 % hmot. vápenaté soli alkylbenzensulfonové kyseliny, 6 % hmot. ethoxylovaného nonylfenolu s obsahem 9 mol. ethylenoxidu, 20 % hmot. naftalenu,

29 % hmot. bifenyly a 41 % hmot. xylenu je použita v množství 2 % relativních vůči hmotnosti polyesterového nebo směsného vlákna v barvicím postupu při teplotě 120 °C. Relativní síla vybarvení stanovená spektrofotometricky methodou BARD po dosažení teploty 120 °C byla u této teploty 84 % a po 20 min při 120 °C 87 % vztaženo k témuž parametru, nalezenému v následujících příkladech 2 a 3.

Příklad 2

8,0 hmot. dílu oxyethylovaného nonylfenolu se stupněm oxyethylace 5,5 (molekulová hmotnost 475) se za míchání, chlazení a odsávání par plynného chlorovodíku sulfonuje postupným přikapáváním 2 hmot. dílu kyseliny chlorsulfonové tak, aby teplota reakční směsi nepřekročila 35 °C. Po přidání veškeré kyseliny chlorsulfonové se reakční směs ještě 1 hodinu míchá za sníženého tlaku k odstranění zbytku chlorovodíku. Vzniklý sulfoester se za míchání postupně přidává do neutralizační předlohy obsahující 5,5 hmot. dílu triethanolaminu a 72,4 hmot. dílu uhlovodíkové směsi získané prostou destilací vratných aromátů z katalytické dealkylace pyrolyzního benzínu o následujícím složení: 10,4 % hmot. C₈ alkylaromatických uhlovodíků, 13,0 % hmot. C₉ alkylaromatických uhlovodíků, 12,6 % hmot. naftalenu, 0,5 % hmot. isomerních methylnaftalenů, 28,9 % hmot. bifenyly, 11,5 % hmot. isomerních methylbifenylů, 3,2 % hmot. isomerních etylbifenylů, 5,2 % hmot. fluorenu, 2,9 % hmot. fenantrenu, 3,5 % hmot. isomerních difenylethanů a difenylmethanu a 8,3 % hmot. metylethylbifenylů.

Po 1 hodině míchání se k reakční směsi přidá ještě 7,3 hmot. dílu oxyethylovaného nonylfenolu o stupni oxyethylace 10, 1,8 hmot. dílu isobutanolu a 3,0 hmot. díly vody. Směs se dokonale zhomogenizuje mícháním. Vzniklý čirý, mírně viskozní produkt tvoří ve vodném prostředí stabilní emulzní systémy a lze jej aplikovat jako přenášecí při barvení polyesterových vláken a jejich směsí disperzními barvivy obvyklými aplikačními postupy při dávkování produktu v rozsahu 0,5 až 5 g.l⁻¹. Tento přenášecí lze s výhodou aplikovat jako tzv. HT-carrier při barvení za mírně zvýšené teploty nad 100 °C, s výhodou v teplotním rozmezí 105 až 120 °C, kdy se dosahuje zkrácení barvicích časů a lepšího využití barviv zejména při barvení na sytější odstíny. Bylo dosaženo vyšší relativní síly vybarvení ve srovnání s dosud komerčně vyráběnou přenášecí směsí použitou v příkladě 1. Relativní síla vybarvení pomocí nové přenášecí směsi po dosažení teploty 120 °C a po 20 min při 120 °C je uzančně stanovena hodnotou 100 %. Bylo dosaženo vysoké egalitety a nejvyšší sytosti odstínů v průběhu i na konci barvení. Přenášecí směs byla použita v množství 2 % relativních vůči hmotnosti polyesterového vlákna.

Příklad 3

15,7 hmot. dílu technického xylenu se smísí s 19,6 hmot. díly o-dichlorbenzenu a 4,7 hmot. díly triethanolaminu. Potom se za míchání přidá po částech 9,4 hmot. dílu kyseliny dodecylbenzensulfonové, přičemž dojde k ohřevu reakční směsi neutralizačním teplem na cca 40 °C. Potom se k této směsi přidá 7,1 hmot. dílu ricinového oleje, oxyethylovaného na obsah 50 % hmot. ethylenoxidu, a 43,1 hmot. dílu uhlovodíkové směsi získané prostou destilací vratných aromátů z katalytické dealkylace pyrolyzního benzínu o tomto složení: 0,5 % hmot. C₈ alkylaromatických uhlovodíků, 18,9 % hmot. C₉ alkylaromatických uhlovodíků, 18,3 % hmot. naftalenu, 2,3 % hmot. isomerních methylnaftalenů, 18,0 % hmot. bifenyly, 6,5 % hmot. isomerních methylbifenylů, 2,0 % hmot. ethylbifenylů, 5,6 % hmot. fluorenu, 3,7 % hmot. fenanthrenu, 3,1 % hmot. isomerních difenylethanů a difenylmethanu a 21,1 % hmot. methylbifenylů. K produktu se přidá 0,4 hmot. dílu ledové kyseliny octové pro stabilizaci pH produktu v rozmezí 4 až 6 vlivem vytvořeného pufru kyselina octová - triethanolamin. Po homogenizaci se takto získaný přenášecí, vytvářející ve vodných barvicích lázních stabilní emulzní systémy, aplikuje obvyklými aplikačními postupy při barvení polyesterových vláken a jejich směsí disperzními barvivy při dávkování 0,5 až 6 g.l⁻¹ barvicí lázně. Ve srovnání s dosud komerčně vyráběnou přenášecí směsí použitou v příkladu 1 bylo dosaženo vyšší relativní síly vybarvení. Pomocí této nové přená-

šečové směsi po dosažení teploty 120 °C bylo dosaženo 98 % relativní síly vybarvení a po 20 min při 120 °C 99 %.

Bylo dosaženo vysoké equality a nejvyšší sytosti v průběhu i na konci barvení, přičemž přenášecí směs byla použita v množství 2 % relat. vůči hmotnosti polyesterového vlákna.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Směsný přenášec pro láznové barvení textilních vláken, zejména polyesterových vláken nebo jejich směsí s přírodními vlákny, disperzními barvivy, na bázi aromatických uhlovodíků a emulgátoru, vyznačující se tím, že je tvořen 40 až 75 hmot. díly výševroucích aromatů z dealkylace pyrolýzního benzínu, získaných prostou destilací a obsahujících 0,5 až 11 % hmot. C₈ alkylaromatů, 13 až 19 % hmot. C₉ alkylaromatů, 12 až 19 % hmot. naftalenu, 0,5 až 3 % hmot. isomerních methylnaftalenů, 18 až 30 % hmot. bifenyly, 6 až 12 % hmot. methylbifenyly 2 až 4 % hmot. isomerních ethylbifenyly, 5 až 6 % hmot. fluorenu, 2 až 4 % hmot. fenantrenu, 3 až 4 % hmot. difenylmethanu a difenylethanu a až 40 % hmot. methylethylbifenyly, dále potom až 20 hmot. díly isomerních dichlorbenzenů a/nebo až 16 hmot. díly xylenu, přičemž zbývající součást tvoří 25 až 60 hmot. dílů emulgační složky na bázi oxyethylovaných organických sloučenin, obsahujících v molekule C₉ až C₁₂ alkylový řetězec, a anionaktivní složky na bázi triethylamonných solí sulfoesterů etoxylovaných alkylfenolů, s výhodou nonylfenolů, nebo alkylbenzenových sulfo-kyselin, s výhodou dodecylbenzenových sulfokyselin.