



POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

60741

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 12.XI.1965 (P 111 592)

Pierwszeństwo: 13.XI.1964 Szwajcaria

Opublikowano: 15.X.1970

Kl. 8 m, 1/01

MKP D 06 p, 1/68

UKD

Właściciel patentu: Ciba Société Anonyme, Bazylea (Szwajcaria)

Sposób optycznego wybielania, barwienia i drukowania materiałów włóknistych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób optycznego wybielania, barwienia i drukowania materiałów włóknistych.

Znany jest z francuskiego opisu patentowego nr 1358724 sposób barwienia polegający na stosowaniu barwników zawierających reaktywny atom wodoru w obecności związków sześciohydrotriasyny podstawionych przy atomach azotu grupami, które reagują z reaktywnymi atomami wodoru oraz materiałem włóknistym, tworząc kowalencyjne wiązanie chemiczne między barwnikiem i materiałem włóknistym. W przykładach wymienionego opisu patentowego podano, że reaktywne grupy związane z atomami azotu sześciohydrotriasyny stanowią rodnik akryloilowy i β -chloro- lub β -bromopropionylowy.

Stwierdzono, że zamiast tych związków można stosować związki zawierające czwartorzędowy rodnik hydrazoniowy, który również ulega odsczczeniu i umożliwia wytworzenie wiązania chemicznego między barwnikiem i włóknem.

Związki stosowane w sposobie według wynalazku w porównaniu ze znanymi związkami mają tę zaletę, że z uwagi na wyraźny określony charakter soli znacznie lepiej się rozpuszczają i dlatego lepiej nadają się do past drukarskich, a ponadto dają wybarwienia o większej intensywności.

Według wynalazku materiały włókniste zwłaszcza materiały włókiennicze jak włókna, nici, skrawki, tkaniny i dzianiny można barwić na ko-

2

lor trwałe na pranie, optycznie wybielać i drukować przez traktowanie materiału w środowisku alkalicznym, ewentualnie w podwyższonej temperaturze, optycznymi wybielaczami lub barwnikami, zawierającymi jeden lub kilka reaktywnych atomów wodoru, korzystnie połączonych z atomem azotu, tlenu lub siarki lub zdolnym tworzyć reaktywne atomy wodoru w procesie barwienia lub drukowania, lecz nie zawierającymi grup zdolnych do reakcji z włóknem, oraz traktowanie czwartorzędowymi związkami hydrazoniowymi nie mającymi charakteru barwnika i odpowiadającymi ogólnemu wzorowi 1, w którym Y oznacza alifatyczny człon mostkowy z łańcuchem węglowym, którego jeden atom węgla jest połączony z B, a drugi z R₁, B oznacza kwasowy podstawnik, R₂ oznacza małowartościowy rodnik alkenylowy lub chlorowcoalkilowy, związany poprzez mostek —OSO₂—, —SO₂— lub —CO—, R₁ oznacza niearomatyczną grupę hydrazoniową zawierającą czwartorzędowy atom azotu, związany bezpośrednio z Y i połączony ze swymi podstawnikami za pomocą wiązań pojedynczych, przy czym w związkach pierścieniowych pierścień zawierający czwartorzędowy atom azotu ma charakter nienasycony, n oznacza liczby 1, 2 lub 3, a m oznacza wartość anionu, zaś anion oznacza ujemną resztę kwasu jednozasadowego lub wielozasadowego.

Sposób według wynalazku stosuje się korzystnie do farbowania i drukowania materiałów włóknistych.

niczych z rodzimej lub regenerowanej celulozy oraz materiałów tekstylnych z poliakrylonitrylu lub kopolimerów akrylonitrylu i innych związków winylowych lub materiałów z liniowych poliestrów, na przykład politereftalanu etylenu albo otrzymanych na osnowie kwasu tereftalowego i p-dwumetylolocykloheksanu oraz naturalnych i syntetycznych włókien poliamidowych, jak jedwab, wełna, poliamid z sześciometylenodwuaminy i kwasu adypinowego (Nylon), poliamid z kwasu aminoundekanokarboksyłowego (Rilsan), a także do papieru i skóry.

Jako środki działające alkalicznie korzystnie stosuje się substancje nieorganiczne, na przykład wodorotlenki lub węglany metali alkalicznych, jak wodorotlenek sodowy, wodorotlenek potasowy, węglan sodowy, krzemian sodowy, ortofosforan sodowy lub węglan potasowy. Można też stosować związki, które w normalnych warunkach farbowania czy drukowania przekształcają się w środki działające alkalicznie, na przykład kwaśne węglany metali alkalicznych, jak kwaśny węglan sodowy lub potasowy, a także dwumetaliczne fosforany metali alkalicznych, jak fosforan dwusodowy. Można stosować mieszaniny dwóch lub kilku alkalicznie działających środków, a także zasady organiczne, jak na przykład wodorotlenek trójmetylobenzylamoniowy lub związki, które dopiero pod działaniem podwyższonej temperatury wytwarzają produkty reagujące alkalicznie, na przykład trójchlorooctan sodowy.

Jako barwniki stosuje się barwniki azowe, jak mono-, dis- lub poliazowe, barwniki, metalokompleksowe, antrachinonowe, azometynowe, trójfenylometanowe, oksazynowe, dioksazynowe lub tetrazaporfinowe, jak na przykład barwniki ftalocyjaninowe. Jako wybielacze optyczne stosuje się na przykład zdolne do fluorescencji związki szeregu stilbenu, benzimidazolu, benzoksazolu lub benzotiazolu. Można też stosować mieszaniny dwóch lub kilku barwników.

Barwniki wyżej podanego typu i stosowane według wynalazku wybielacze optyczne mają jeden lub kilka reaktywnych atomów wodoru korzystnie połączonych z azotem, tlenem i/lub siarką na przykład w postaci pierwszorzędowych lub drugorzędowych grup aminowych, grup sulfonamidowych, grup sulfonamidowych podstawionych rodnikami alkilowymi, zwłaszcza małowcząsteczkowymi, grup sulfonamidowych podstawionych rodnikami aryłowymi, na przykład sulfonanilidowych, grup karbonamidowych, grup karbonamidowych podstawionych rodnikami alkilowymi, zwłaszcza małowcząsteczkowymi, grupami wodorotlenowymi i/lub merkaptanowymi, ale nie zawierają grup reaktywnych w stosunku do włókna, na przykład grup siarczanoetylosulfonowych, siarczano- lub chlorowcoetylosulfamidowych, β -siarczano- lub β -chlorowcopropionylowych, akrylowych, chlorowcopirymidylowych, chlorowcotriazynowych, chlorowcochinazolinowych lub chlorowcochinoksalinowych, 2-chlorowcobenzotiazolowych, chlorowcopirydazonowych itp. Szczególne znaczenie techniczne mają barwniki, które zawierają jeden lub kilka zdolnych do reakcji atomów wodoru w postaci

grup sulfonamidowych, na przykład barwniki z grupami H_2N-SO_2 , $HO-CH_2-CH_2-NH-SO_2$ i/lub $H_3C-NH-SO_2$, zwłaszcza nie zawierające grup sulfonowych zbudowane z dwóch cząsteczek barwnika monoazowego związanych kompleksowo atomem chromu lub kobaltu.

Określenie wybielacze optyczne lub barwniki, które zawierają jeden lub kilka zdolnych do reakcji atomów wodoru, oznaczają, że barwniki względnie wybielacze tego rodzaju mają jeden lub kilka reaktywnych atomów wodoru, dzięki którym związki te są zdolne do reakcji znanej pod nazwą reakcji przyłączeniowej Michaela.

W sposobie według wynalazku można stosować zarówno barwniki lub wybielacze, które nie mają grup nadających rozpuszczalność w wodzie, jak i barwniki rozpuszczalne w wodzie. Barwniki rozpuszczalne w wodzie mają z reguły jedną lub kilka grup sulfonowych i/lub karboksylowych, nadających tym związkom rozpuszczalność w wodzie. Stosuje się barwniki, w których grupy nadające rozpuszczalność w wodzie stanowią jedną lub kilka grup sulfonamidowych lub sulfonamidowych podstawionych rodnikami alkilowymi, na przykład grupą pochodzącą od β -hydroksyetyloamidu kwasu sulfonowego lub metyloamidu kwasu sulfonowego. Można stosować barwniki bezpośrednie oprócz barwników reaktywnych, które zdolne są do tworzenia wiązań chemicznych z materiałem farbowanym czy drukowanym. W przypadku stosowania barwników bezpośrednich sposób według wynalazku umożliwia polepszenie trwałości wybarwień i wydrukowań.

Czwartorzędowe związki hydrazoniowe o wzorze 1 nie mają charakteru barwników i nie powinny barwić włókna oraz nie winny mieć wyraźnej barwy własnej. Składają się one z reszty o wzorze 2 oraz n/m anionów o wartościowości m . We wzorze 2 Y oznacza alifatyczny człon łączący B i R_1 , zawierający łańcuch węglowy o co najmniej dwóch atomach węgla. Łańcuch ten jest związany z B i R_1 dwoma różnymi atomami węgla, które korzystnie sąsiadują ze sobą i ewentualnie mogą zawierać również podstawniki, na przykład grupy alkilowe. W najprostszym przypadku rodnik Y ma wzór $-CH_2-CH_2-$.

We wzorze 1 i 2 B oznacza kwasowy podstawnik, którego budowa może być różna. Stanowić go może na przykład grupa karbonamidowa związana przez atom węgla z grupą Y , względnie mostek $-O-SO_2-$, a korzystnie $-CO-$ lub $-SO_2-$.

Rodnik R_2 może mieć charakter nienasycony lub nasycony. Nienasycony rodnik może stanowić rodnik o wzorze $H_2C=CH-SO_2-O-$, a zwłaszcza rodnik winylosulfonowy, akrylowy, na przykład chloro- i bromoakrylowy lub nie podstawiony rodnik akrylowy, a także krotonylowy, jak na przykład chlorokrotonylowy. Nasycone, małowcząsteczkowe rodniki alkilowe R_2 stanowią na przykład rodnik o wzorze 3 i rodnik β -chloropropionylowy, jak również β -bromopropionylowy.

Rodnik hydrazoniowy R_1 we wzorach 1 i 2 zawiera czwartorzędowy atom azotu związany bezpośrednio z mostkiem łączącym Y i odpowiada po-

danym wyżej wymaganiom. R_1 pochodzi od trzeciorzędowej, niearomatycznej, na przykład alifatycznej, cykloalifatycznej lub heterocyklicznej hydrazyny. Jeden z obu atomów azotu takiego ugrupowania hydrazynowego powinien być jako trzeciorzędowy atom azotu związany z dwoma atomami węgla. Drugi atom azotu może być podstawiony lub wolny od podstawników. Można stosować również cykliczne związki hydrazynowe, zwłaszcza takie, w których jeden lub oba atomy azotu hydrazyny stanowią człony jednego lub więcej pierścieni.

Grupa hydrazoniowa R_1 może mieć również podstawniki, które nie reagują ze stosowanymi wybielaczami lub barwnikami, na przykład atomy chlorowca, grupy nitrowe, grupy alkoksylowe albo hydroksylowe. Korzystnie stosuje się jednak związki hydrazyny, które oprócz co najmniej jednej grupy $=N-N=$ zawierają tylko atomy węgla i wodoru, na przykład związki hydrazyny podstawione wyłącznie niearomatycznymi resztami węglowodorowymi i zawierające co najmniej jeden trzeciorzędowy atom azotu.

Takie związki hydrazynowe mogą odpowiadać na przykład wzorowi 4, w którym R_{11} i R_{12} oznaczają rodniki alifatycznego węglowodoru o najwyższej czterech atomach węgla, a R_{13} oznacza również wymieniony rodnik lub grupę $HS-CS-$, grupę HO_2S- lub grupę o wzorze 5 lub korzystnie atom wodoru, przy czym R_{14} i R_{15} we wzorze 5 mogą wraz z atomem azotu tworzyć pięcio- lub sześcioczłonowy pierścień.

Alifatyczne hydrazyny o wzorze 4 stanowią korzystnie hydrazyny o wzorze 6, w którym m i n oznaczają liczby całkowite nie większe od 4, przede wszystkim liczbę 1, zaś p oznacza liczbę całkowitą nie większą od 5. Rodniki alifatycznych węglowodorów w tych związkach hydrazonowych mogą być rozgałęzione, ale korzystnie stanowią je rodniki o łańcuchu prostym.

Można również stosować związki hydrazonowe, w których sąsiadujące atomy azotu tworzą równocześnie człony dwóch skondensowanych pierścieni, na przykład związki hydrazonowe o wzorze 7, w którym r i s mają takie same lub różne znaczenia i oznaczają liczby całkowite 3 lub 4.

Jako przykłady stosowanych związków hydrazonowych należy wymienić N,N -dwumetylohydrazynę, N,N -metyloetylohydrazynę, N -aminopiperolidynę o wzorze 8, N -aminopiperidynę o wzorze 9, 1,5-dwuazodwucyklo-(0,3,3)-oktan o wzorze 10 i związki o wzorach 11, 12, 13, 14, 15, 16 i 17.

Anion może stanowić ujemną resztę zarówno jednozasadowego jak i wielozasadowego kwasu, korzystnie nieorganicznego. Najkorzystniej są to aniony kwasów chlorowcowodorowych, zwłaszcza $-Cl$ oraz $-SO_3H$ lub $-PO_3H_2$. Nie jest wykluczone również stosowanie i innych kwasów.

Czwartorzędowe związki hydrazoniowe o wzorze 1 można wytwarzać przez reakcję w stosunku molowym 1:1, 1:2 lub 1:3 związku o wzorze 18, w którym R_2 i n mają wyżej podane znaczenie z trzeciorzędowymi hydrazynami. Zamiast związków chlorowodorowych można jako materiały

wyjściowe stosować odpowiednie estry wielozasadowych kwasów nieorganicznych.

Czwartorzędowe związki o wzorze 1 zawierające grupę N,N -dwualkilohydrazoniową związaną z Y , można wytwarzać przez reakcję odpowiednich trzeciorzędowych zasad azotowych z chloroaminą. Według wynalazku korzystnie stosuje się wielofunkcyjne związki o wzorze 1, to jest takie, w których n oznacza liczbę co najmniej 1, a zwłaszcza liczbę 3.

Utrwalanie wybielaczy optycznych lub barwników na materiale, zgodnie z wynalazkiem, odbywa się już w zwykłej temperaturze, to jest w temperaturze około 15–30°C. Korzystnie utrwalą się barwniki w znany sposób, na przykład przez parowanie lub ogrzewanie na sucho do temperatury 30–200°C, korzystnie 40 do 150°C, o ile oczywiście farbowany i/lub drukowany materiał odporny jest na tę temperaturę. Czas trwania procesu utrwalania może się wahać w szerokich granicach, gdyż zależy on od rodzaju użytych barwników, związków hydrazoniowych, alkalicznie działających środków oraz materiału, przeznaczonego do farbowania i temperatury utrwalania. Czas utrwalania można łatwo ustalić doświadczalnie.

Na materiale celulozowym barwniki i wybielacze optyczne utrwalą się korzystnie przez parowanie lub suche ogrzewanie do temperatury 70–150°C. W tych granicach temperatury utrwalanie z reguły nie trwa dłużej niż 5–10 minut.

Według wynalazku materiały przeznaczone do optycznego wybielania, względnie barwienia lub drukowania, poddaje się w dowolnej kolejności działaniu środków alkalicznych, barwników i bezbarwnych związków hydrazoniowych o podanych wyżej cechach. Korzystnie materiał traktuje się w kąpielach farbiarskich lub pastami drukarskimi, które równocześnie zawierają środki alkaliczne, barwniki oraz bezbarwne związki hydrazoniowe. Materiał płucze się ewentualnie poddaje się obróbce roztworem mydła i operacjom wykończeniowym. Korzystne jest stosowanie preparatów farbiarskich, które oprócz barwników zawierają bezbarwne związki hydrazoniowe według wynalazku wraz ze środkami dyspergującymi i/lub ułatwiającymi farbowanie czy drukowanie. Związki hydrazoniowe można stosować ewentualnie razem ze środkami dyspergującymi lub zwilżającymi w postaci bardzo rozdrobnionych proszków względnie w postaci roztworów w rozpuszczalnikach mieszających się z wodą.

Kąpiele farbiarskie i pasty drukarskie według wynalazku mogą oprócz środków alkalicznych, barwników i bezbarwnych związków hydrazoniowych zawierać także znane pomocnicze środki farbiarskie czy drukarskie, o ile nie reagują one w sposób niepożądany z materiałami wyjściowymi. Mogą je stanowić na przykład związki powierzchniowo czynne, jak alkilosulfoniany, względnie związki, które zapobiegają migracji barwników, na przykład octan sodowy, albo środki, które polepszają rozpuszczalność i zdolność utrwalania barwników, jak mocznik albo też środki zagęszczające, na przykład emulsje typu olej w wodzie, za-

gęstniki tragakantowe, alginiany czy metyloceluloza.

Z reguły kąpiele farbiarskie i pasty drukarskie nanosi się na materiał przez napawanie w napawarce lub przez drukowanie. Sposób według wynalazku można prowadzić także w innych urządzeniach i aparatach farbiarskich na przykład farbiarkach zwrotnych, wannach, farbiarkach pasmowych i innych. Stosując materiał włókienniczy z celulozy można jednocześnie z barwieniem czy wybielaniem optycznym przeprowadzać tak zwane

T a b l i c a

I	II
Kompleksowy związek chromowy typu 1:1 barwnika monazowego o wzorze 21	pomarańczowe
kompleksowy związek kobaltowy typu 1:2 barwnika monoazowego o wzorze 22	czerwone
Kompleksowy związek kobaltowy typu 1:2 barwnika monoazowego o wzorze 23	brzo
kompleksowy związek chromowy typu 1:2 barwnika monoazowego o wzorze 24	niebieskie
kompleksowy związek chromowy typu 1:2 barwnika monoazowego o wzorze 25	żółte
Kompleksowy związek chromowy typu 1:2 barwnika monoazowego o wzorze 26	fioletowe
kompleksowy związek chromowy typu 1:2 o wzorze 27	brązowe
Związek o wzorze 28	niebieskie
Kompleksowy związek chromowy typu 1:2 związku o wzorze 29	czerwono- wo-ora- żowe
Kompleksowy związek chromowy typu 1:2 związku o wzorze	żółto- -brązowe
Kompleksowy związek chromowy typu 1:2 związku o wzorze 30	czerwone
Związek o wzorze 31, w którym wszystkie symbole X oznaczają rodniki $-\text{SO}_2\text{NH}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	niebieskie
Związek o wzorze 31, w którym wszystkie symbole X oznaczają rodniki $-\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{OH})_2$	niebieskie
Związek o wzorze 31, w którym dwa symbole X oznaczają rodniki $-\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, jeden symbol X oznacza grupę $-\text{SO}_3\text{H}$ i jeden oznacza atom wodoru	niebieskie
Związek o wzorze 31, w którym dwa symbole X oznaczają rodniki o wzorze 32, jeden symbol X oznacza grupę $-\text{SO}_3\text{H}$ i jeden symbol X oznacza atom wodoru	turkusowo- niebieskie

wysokie uszlachetnianie materiału, na przykład uodpornianie go na mnięcie.

Według wynalazku do farbowania, drukowania lub wybielania optycznego materiału tekstylnego stosuje się przeważnie 100 części wagowych wybielacza lub barwnika, zawierających jeden lub kilka reaktywnych atomów wodoru, korzystnie związanych z atomem azotu, tlenu lub siarki, 10—200 części mocnego środka alkalicznego i około 20—400 części bezbarwnego związku hydrazonowego, opisanego wyżej rodzaju.

Wybielenia, wybarwienia oraz druki wykonane sposobem według wynalazku wyróżniają się na ogół doskonałą odpornością na obróbkę moką. Jeżeli stosuje się rozpuszczalne w wodzie barwniki, wówczas zaleca się stosować takie barwniki, które mają nieznaczne tylko powinowactwo do włókna, gdyż w ten sposób ułatwia się wymywanie nieutrwalonych resztek barwnika. Przy stosowaniu barwników nierozpuszczalnych w wodzie uzyskuje się wybarwienia i druki o szczególnie dobrej odporności na ścieranie i działanie rozpuszczalników.

Sposób według wynalazku jest bliżej wyjaśniony w poniższych przykładach, w których części i procenty, o ile nie zaznaczono inaczej, oznaczają części i procenty wagowe. Stosunek części objętościowych do części wagowych jest podany w takiej proporcji jak litr w normalnych warunkach do kilograma.

Przykład 1. Przygotowano farbę drukarską o następującym składzie: 30 części kompleksowego związku chromowego typu 1:2 barwnika monoazowego o wzorze 19, 100 części mocznika, 30 części związku o wzorze 20, 30 części 30%-owego roztworu wodorotlenku sodowego, 400 części zagęstnika alginianowego zawierającego 60 części alginianu sodowego w 1000 częściach wody i 410 części sody. Otrzymaną pastą drukarską drukowano tkaninę bawełnianą na drukarce walcowej, następnie suszono, parowano w ciągu 8 minut, po czym intensywnie płukano wodą zimną i gorącą. Otrzymano niebieskoszare wybarwienie odporne na pranie przy gotowaniu. Podobne wyniki uzyskano przy zastosowaniu zamiast podanego barwnika, barwniki zestawione w kolumnie I niżej podanej tablicy. W kolumnie II podano kolory druków uzyskanych za pomocą tych barwników.

Przykład II. W napawarce napawano tkaninę bawełnianą kąpielą o następującym składzie:

30 części kompleksowego związku chromowego barwnika monoazowego o wzorze 33,
200 części mocznika,
40 części związku o wzorze 20,
20 części węglanu sodowego,
710 części wody.

Po napawaniu do 70% materiał wstępnie osuszono, po czym w ciągu 5 minut utrzymano w temperaturze 160°C, następnie płukano dokładnie wodą zimną i gorącą. Otrzymano czerwone wybarwienie trwałe na pranie przy gotowaniu.

Przy stosowaniu zamiast związku hydrazonowego we wzorze 20, takiej samej ilości związku o wzorze 34, uzyskano podobnie dobre wyniki.

Przykład III. Farbą drukarską składającą się z 30 części kompleksu chromowego typu 1:2 barwnika monoazowego o wzorze 25, 30 części związku hydrazonowego o wzorze 20, 100 części mocznika, 20 części węglanu sodu, 400 części zagęstnika alginianowego zawierającego 60 części alginianu sodu na 100 części wody oraz 320 części wody, drukowano tkaninę wełnianą, którą następnie suszono i parowano w ciągu 8 minut, po czym płukano wodą zimną i gorącą.

Otrzymano druk o kolorze żółtym, odporny na pranie.

Przy stosowaniu zamiast wymienionego związku hydrazonowego takiej samej ilości związku o wzorze 35 lub 36, względnie 37 w postaci pasty drukarskiej do druku tkaniny jedwabnej, otrzymano również dobre wyniki.

Przykład IV. Przygotowano kąpiel napawającą o następującym składzie: 20 części związku kompleksowego kobaltu typu 1:2 związku monoazowego o wzorze 23, 100 części mocznika, 850 części wody i 40 części związku hydrazonowego podanego w przykładzie I.

Otrzymaną kąpielą impregnowano tkaninę bawełnianą, następnie tkaninę wstępnie osuszono i nasycono roztworem zawierającym na 1000 części wody 250 części siarczanu sodu i 30 części 30%-owego roztworu wodorotlenku sodowego, po czym parowano w ciągu 1 minuty i dokładnie przemyto.

Otrzymano wybarwienie koloru bordo o dobrej odporności na światło i doskonałej odporności na pranie.

Przykład V. Tkaninę bawełnianą napawano w napawarce kąpielą o następującym składzie: 3 części wybielacza o wzorze 38, 50 części mocznika, 5 części związku o wzorze 20, 5 części węglanu sodu i 937 części wody.

Impregnowaną tkaninę wysuszono w temperaturze 160°C w ciągu 5 minut, płukano i poddano obróbce roztworem mydła o temperaturze wrzenia.

Otrzymano optycznie wybieloną tkaninę przy czym wybielenie jest trwałe na pranie przy gotowaniu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób optycznego wybielania, barwienia i drukowania materiałów włóknistych, zwłaszcza materiałów tekstylnych w obecności środków alka-

licznych, ewentualnie w podwyższonej temperaturze, przez traktowanie wybielaczami optycznymi lub barwnikami zawierającymi jeden lub kilka reaktywnych atomów wodoru korzystnie związanych z atomem azotu, tlenu lub siarki lub zdolnych do wytwarzania jednego lub kilku reaktywnych atomów wodoru w toku procesu, **znamienny tym**, że materiał traktuje się bezbarwnymi, wielofunkcyjnymi związkami hydrazonowymi o wzorze 1, w którym Y oznacza alifatyczny człon mostkowy o łańcuchu węglowym, którego jeden atom węgla połączony jest z B₁, a drugi z R₁, przy czym B oznacza podstawnik kwasowy, R₂ oznacza małą cząsteczkowy rodnik alkenylowy lub chloroalkilowy związany poprzez mostek —SO₂— lub —CO—, R₁ oznacza niearomatyczną grupę hydrazoniową zawierającą czwartorzędowy atom azotu bezpośrednio związany z Y i połączony ze swoimi podstawnikami za pomocą pojedynczych wiązań, przy czym w przypadku związków pierścieniowych, pierścień zawierający czwartorzędowy atom azotu ma charakter nienasycony, zaś n oznacza liczby 1, 2 lub 3, m oznacza wartościowość anionu, anion oznacza ujemną resztę kwasu jednozasadowego lub wielozasadowego.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się czwartorzędowe związki hydrazonowe o wzorze 1, w którym symbol B oznacza mostek —CO—.

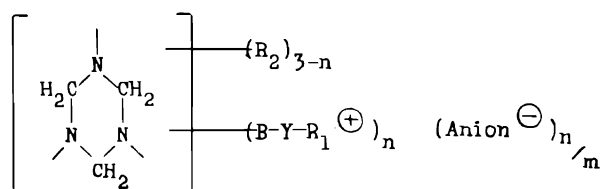
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się czwartorzędowe związki hydrazonowe o wzorze 1, w którym Y stanowi układ o dwóch sąsiadujących atomach węgla, z których jeden jest połączony z B a drugi z R₁.

4. Sposób według zastrz. 1 i 3, **znamienny tym**, że stosuje się czwartorzędowe związki hydrazonowe o wzorze 1, w którym Y oznacza rodnik o wzorze —CH₂—CH₂—.

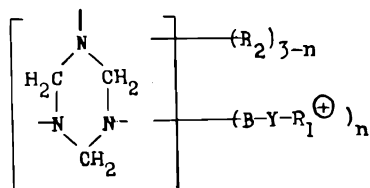
5. Sposób według zastrz. 1 i 4, **znamienny tym**, że stosuje się związki hydrazonowe o wzorze 1, w którym n oznacza liczbę 3.

6. Sposób według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, że stosuje się związki hydrazonowe o wzorze 1, w którym R₁ oznacza rodnik cyklicznej hydrazyny.

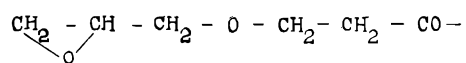
7. Sposób według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, że stosuje się związki hydrazonowe o wzorze 1, w którym R₁ oznacza rodnik N,N-dwumetylohydrazyny.



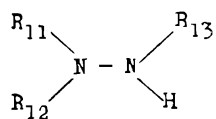
WZÓR 1



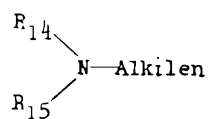
WZÓR 2



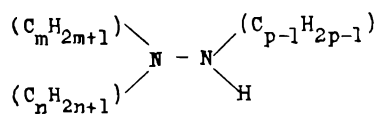
WZÓR 3



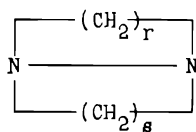
WZÓR 4



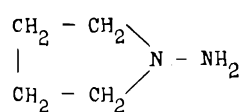
WZÓR 5



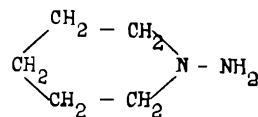
WZÓR 6



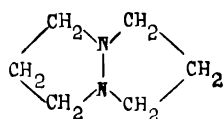
WZOR 7



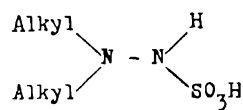
WZOR 8



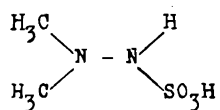
WZOR 9



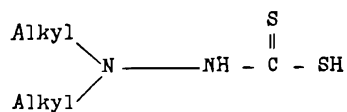
WZOR 10



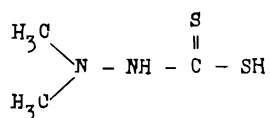
WZOR 11



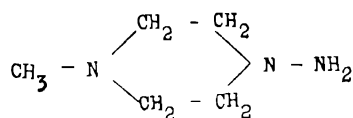
WZOR 12



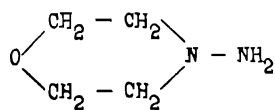
WZOR 13



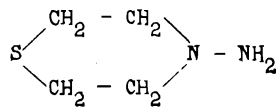
WZOR 14



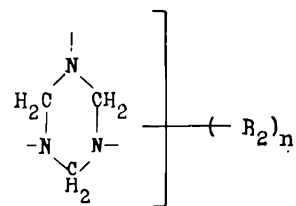
WZOR 15



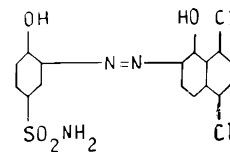
WZOR 16



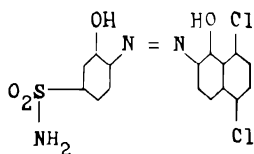
WZOR 17



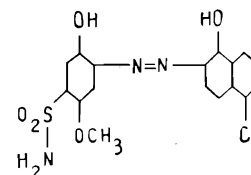
WZOR 18



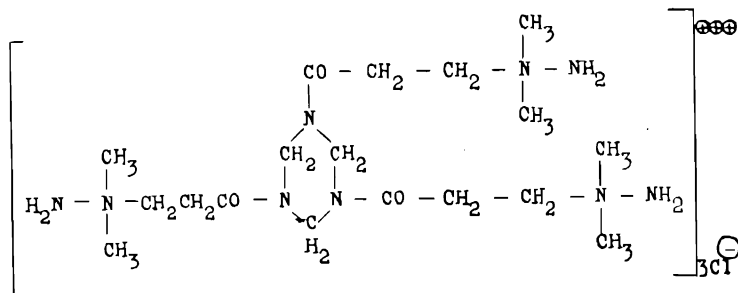
WZOR 23



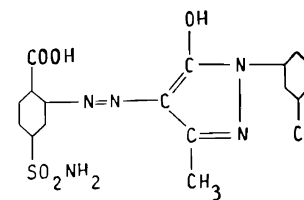
WZOR 19



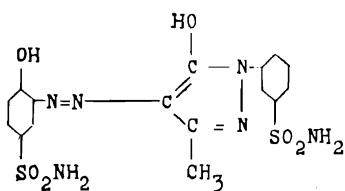
WZOR 24



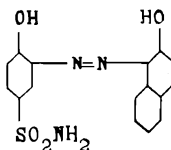
WZOR 20



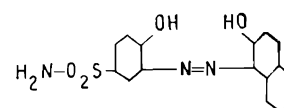
WZOR 25



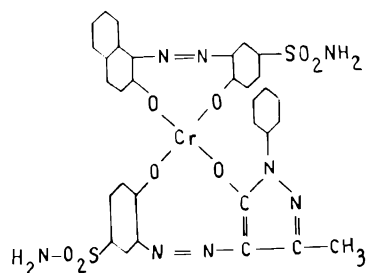
WZOR 21



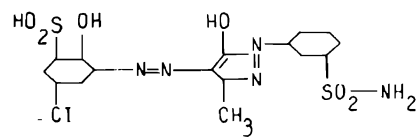
WZOR 22



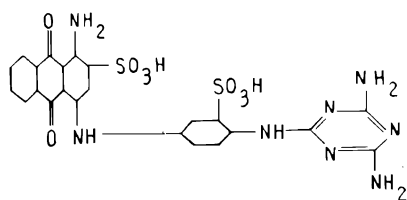
WZOR 26



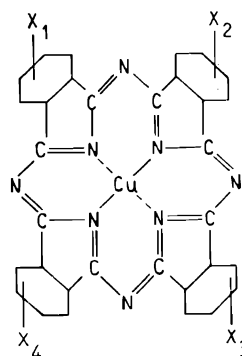
WZÓR 27



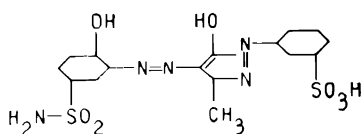
WZÓR 30



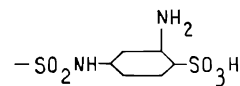
WZÓR 28



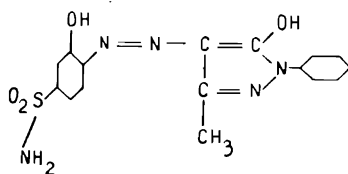
WZÓR 31



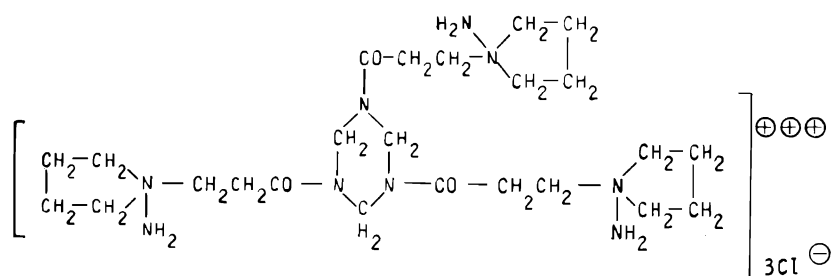
WZÓR 29



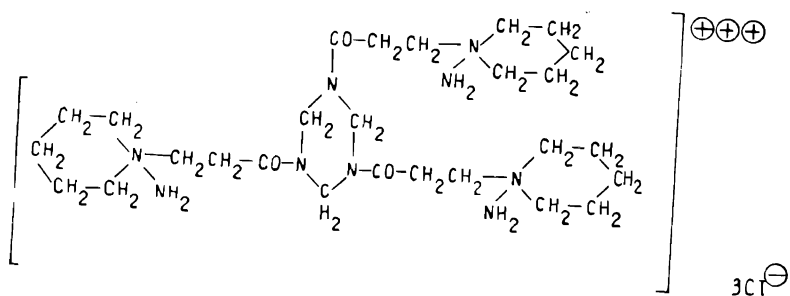
WZÓR 32



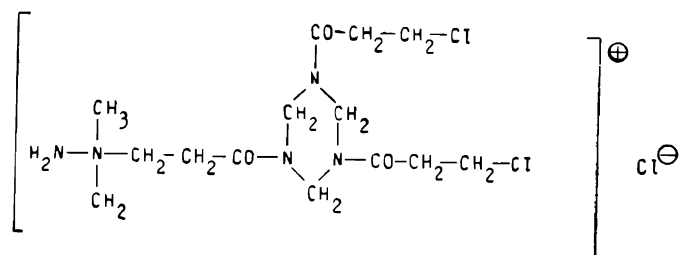
WZOR 33



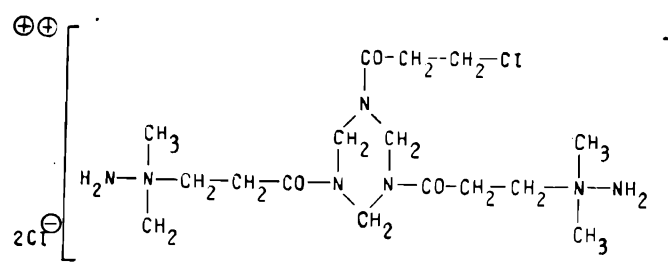
WZOR 34



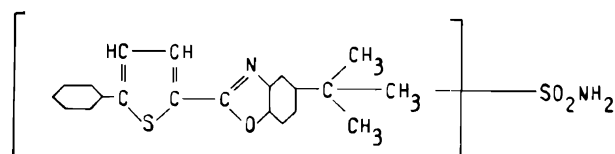
WZOR 35



WZOR 36



WZOR 37



WZOR 38