

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIŠ VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

260712
(11) (B1)

[51] Int. Cl.⁴
D 06 M 13/46

[22] Přihlášeno 17 03 87

[21] (PV 1796-87.D)

[40] Zveřejněno 16 05 88

[45] Vydáno 15 05 89

(75)

Autor vynálezu

VOTÁPEK VÁCLAV, ÚSTÍ nad Labem, BRŮŽEK JOSEF,
CHLUMECKÝ JAN, TEPLICE

(54) Kapalný přípravek pro zvýšení stálosti barviv na vlákně a způsob jeho výroby

1

2

Řešení představuje kapalně přípravek pro zvýšení stálosti substantivních vybarvení za mokra na bázi dikyandiamidoformaldehydových kondenzátů obsahující, vztaženo na přípravek jako celek, hmotnostně 1,2 až 4 proceta chloridu a/nebo síranu amonného a 35 až 50 % vody, mající kapalnou konzistenci i za nízkých teplot, vysokou a dlouhodobou stabilitu za normální i zvýšené teploty, snadnou rozpustnost již ve studené vodě a vysokou kationaktivní účinnost.

Připravují se energeticky nenáročnou a ekonomicky efektivní reakcí dikyandiamidu s chloridem a/nebo síranem amonným, s formaldehydem a s amoniakem.

Vynález se týká kapalných přípravků pro zvýšení stálosti barviv na vlákne a způsobu jejich výroby.

Přípravky pro zvýšení stálosti substantivních vybarvení za mokra jsou charakteristické kapalnou konzistencí i za nízkých teplot, vysokou a dlouhodobou stabilitou za normální i zvýšené teploty, snadnou rozpustností již ve studené vodě a vysokou kationaktivní účinností.

Anionaktivní azobarviva rozpustná ve vodě mají silnou afinitu k celulóze. Jejich charakteristickou vlastností je vytahovat se z vodného roztoku na celulózu vlákna a upevňovat se na nich — substantivita. Ustalováním substantivních barviv kationaktivními přípravky se zvětšuje molekula barviva uloženého v mezimicelárních prostorách celulóze vlákna a kromě toho se snižuje i jeho rozpustnost. Obě změny brání snadnému uvolňování barviva z vlákna, především při mokrému ošetřování textilního výrobku. Ustalováním se především zvýší mokré stálosti.

V současné době se pro ustalování anionaktivních, ve vodě rozpustných azobarviv, používá celá řada kapalných i práškových přípravků většinou na bázi dikyandiamidoformaldehydových kondenzátů, které mají řadu nevýhod.

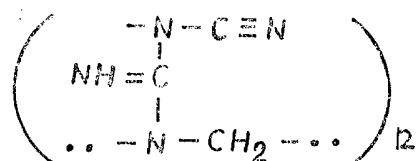
Práškové ustalovací přípravky se připravují z roztoků dikyandiamidoformaldehydových kondenzátů, které jsou ve vodném roz-

toku málo stabilní, snadno kondenzují na vysoce viskózní až tuhou hmotu ve vodě těžko rozpustnou.

Podle dosud známých postupů vyrábí se kationaktivní ustalovací přípravky na bázi dikyandiamidoformaldehydových předkondenzátů v kyselém prostředí a stabilizují se sušením.

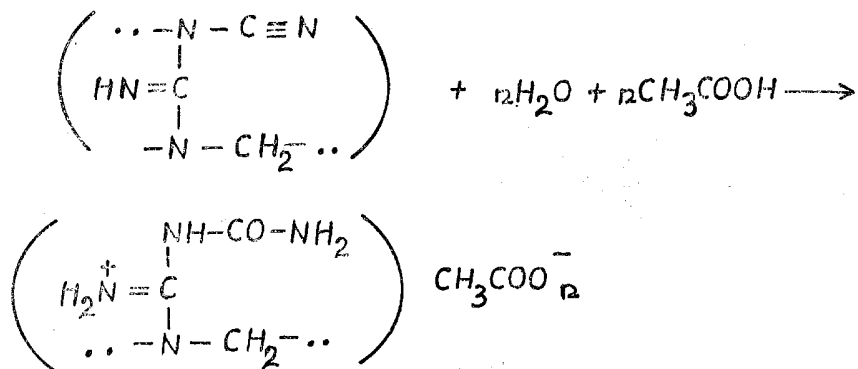
Tak například dikyandiamid se kondenzuje ve vodném prostředí za přítomnosti kyselin na kondenzát ve vodě nerozpustný s různým množstvím formaldehydu, obvykle s jedním až třemi moly formaldehydu na jeden mol dikyandiamidu.

Složení pryskyřice je následující:



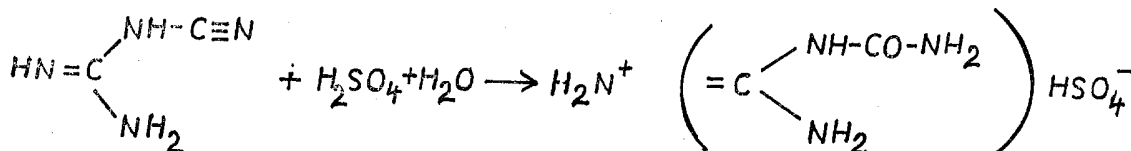
Produkt kondenzace je neutrální, rozpustný v koncentrovaných kyselinách.

Na takto připravenou pryskyřici se působí ve vodném prostředí kyselinou octovou, mravenčí, chlorovodíkovou, a nebo sírovou, přičemž dochází k hydrataci nitrilových skupin, vedoucí k zásaditosti pryskyřice, která současně tvoří s přítomnou kyselinou sůl.



Opačně se postupuje při dalším výrobním postupu. Na dikyandiamid se působí minerální nebo organickou kyselinou ve vod-

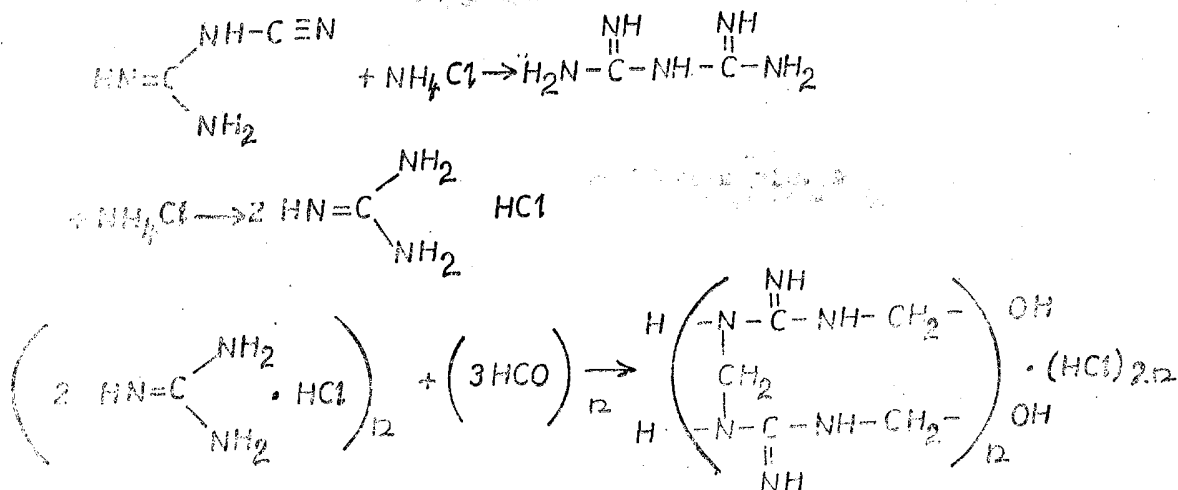
ném prostředí a získá se stálá sůl silné organické zásady dikyandiaminu.



Následující kondenzací s formaldehydem ve vodném prostředí vznikne kationaktivní pryskyřice ve formě síranu organické zásady, rozpustné ve vodě a zředěných kyselinách.

Dalším průmyslově využívaným způsobem

je postup, při kterém se dikyandiamid zahřívá s chloridem amonným a převede se přes biguanid na guanidin chlorhydrát, který se dále kondenzuje s formaldehydem na kationaktivní pryskyřici ve formě chlorhydrátu organické zásady.

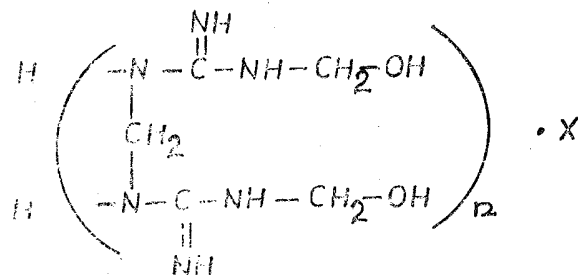


Nevýhodou dosud známých postupů je energeticky velmi náročná technologie. Přípravená kationaktivní pryskyřice je ve vodných roztocích nestálá a stabilizuje se přidáváním solí, např. octanem sodným a usušením.

Přidáváním octanu sodného, kterého se přidává 0,9 až 1 hmot. díl na 1 hmot. díl dikyandiamidu, dochází vlivem kyselého charakteru pryskyřice k uvolňování kyseliny octové během výroby i sušení. Před sušením, které se obvykle provádí na rozprašovací sušárnách, je nutné přidávat roztok chloridu nebo síranu sodného v množství 2,5 až 3 hmot. dílů roztoků těchto solí na 1 hmot. díl dikyandiamidu, aby se snížilo nalepování pryskyřice na stěny sušáren.

Usušený produkt obsahuje 40 až 50 % hmot. solí a je obtížně rozpustný ve vodě. Před přípravou aplikačního roztoku je nutné usušený produkt natěstovat v horké vodě, tj. připravit nejprve z prášku kašovitou hmotu a tu pak rozpustit v teplé vodě, neboť přímým dávkováním práškového produktu do teplé vody se tvoří špatně rozpustné hrudky tohoto přípravku. Usušený přípravek, obsahující bezvodý octan sodný, je hydrotropický a přijímá snadno vzdušnou vlhkost, což má za následek slepování přípravku.

Uvedené nedostatky odstraňují kapalně připravené pro zvýšení stálosti substantivních vybarvení za mokra na bázi dikyandiamidoformaldehydových kondenzátů obecného vzorce



kde

n je 4 až 16 a

X znamená 2HCl nebo H₂SO₄, obsahující, vztaženo na hmotnost přípravku jako celku, 35 až 50 % vody a 1,2 až 4 % solí chloridu a/nebo síranu amonného.

Způsob přípravy stabilního kapalného ustalovacího prostředku spočívá v kondenzaci dikyandiamidu s chloridem nebo síranem amonným a nebo jejich směsí s formaldehydem a amoniakem tak, že se směs 1 molu dikyandiamidu kondenzuje s 2,5 až 3,1 molu formaldehydu a s 1,5 až 2,1 molu chloridu amonného a/nebo 0,75 až 1,55 molu síranu amonného a 0,1 až 0,33 molu hydroxidu amonného při teplotě 90 až 125 °C.

Zjistilo se, že přidáváním amoniaku, s výhodou čpavkové vody před počátkem nebo během kondenzace v množství 0,1 až 0,3 molu na 1 mol dikyandiamidu se získá sta-

bilní, mírně viskózní vodný roztok dikyandiamidoformaldehydového kondenzátu (pryskyřice), který se výborně rozpustí již ve studené vodě. Takto připravený ustalovací přípravek dosahuje vysoké účinnosti, která u dosud vyráběných kapalných přípravků není známa a svou vysokou účinností je srovnatelná s práškovými přípravky.

Ověřilo se dále použití alkalických amonických solí a jiných dusíkatýchází, například fosforečnan amonný, uhličitan amonný, hexametylentetramin, trietanolamin a pyridin. Avšak s žádnou z těchto látek se nedosáhlo takových výsledků, jako s amoniakem ve formě čpavkové vody, a to jak ve schůdnosti provozní technologie, tak i v kvalitě a účinnosti přípravku.

Tak například při použití uhličitanu amoného lze dosáhnout srovnatelných výsledků, jako s amoniakem, avšak v reakčním procesu dochází k prudkému výronu kysličníku uhličitého, který způsobuje silné pění i při pozvolném dávkování. Vzniklá pěna těžko opadá, a proto tato sůl pro průmyslovou výrobu přípravku není vhodná.

Při použití hexametylentetraminu anebo trietanolaminu má přípravek vysokou viskozitu, je špatně rozpustný ve vodě a jeho kationaktivní účinnost je nižší. Z přípravků, připravených za použití fosforečnanů alkalických, které rovněž mají nižší účinnost, se vylučují soli. Při použití pyridinu je rovněž nižší účinnost, vysoká viskozita a navíc nepříjemný zápach přípravku.

Přípravky pro zvýšení mokřých stálostí jsou stejně účinné ať jde o chlorid, nebo síran organické báze, či jejich směs.

Přípravky podle vynálezu patří do skupiny kationaktivních přípravků, které podstatně zvyšují stálostí substantivních vybarvení a tisků na bavlně, lnu, buničině, umělém hedvábí viskózovém, mědnatém i acetátovém, jakož i směsi těchto vláken s předivý živočišného původu vůči vodě, mořské vodě, vlhku, potu, mokřím žehlení, apretuře, šlichtování, kartáčování za mokra, přebarvování, valchování a domácímu praní.

Roztoky přípravku podle vynálezu jsou vůči tvrdosti vody zředěným kyselinám i zásadám, jakož i kovovým solím stálé, což

umožňuje jeho použití v kombinaci s kovovými solemi, čímž se zvýší jednak mokřé stálostí, dále pak stálostí na světlo i barviv, u kterých zpracování samotnými kovovými solemi není účinné. Tím se rozšiřuje možnost použití substantivních barviv i v případech, kde jsou požadovány všestranné stálostí.

Přípravky podle vynálezu jsou vysoce stabilní, jejich ustalovací účinnost se nezměnila ani po 18měsíčním skladování při normálních teplotách. Rovněž viskozita a barva zůstává nezměněna. Při skladování za extrémně nízkých teplot, tj. při -15 až 25 stupňů Celsia ztuhnou, avšak při ohřátí na -5 až 0°C přechází reverzibilně do roztoků.

Příklad 1

Bavlněná tkanina „Callot“ vybarvená Saturnovou červení F 3B [C.I. Direct Red 80] byla důkladným vymáchním ve vodě zbarvena barviva ulpělého na povrchu vlákna. V ustalovacím zařízení vaně s hašplí (tzv. dlouhá lázeň) byl připraven 1% roztok přípravku.

Bavlněná tkanina byla v tomto roztoku ustalována 30 minut při teplotě 27 až 29°C . Potom byla tkanina zbavena ustalovacího roztoku, opláchnuta vodou a usušena.

Ustalovací účinnost přípravku byla stanovena na doprovodné tkanině ze stejného materiálu a vlně. Stálostní zkoušky byly provedeny na vybarvené tkanině bez ustálení v přípravku v porovnání s tkaninou ustálenou v přípravku zkouškami ve vodě, potu a praní.

Tři čísla stálostních údajů vyjadřují:

Změna odstínů pův. vzorku
zapuštění na doprovodné tkanině ze
stejného materiálu

a vzorku po zkoušce
zapuštění na vlněné doprovodné tkanině

Stálost vybarvení je odstupňována čísly 1 až 5, to je od nejnižší stálosti k nejvyšší.

Saturnová červeně F3B:	voda	pot pH 5,5	pot pH 8	praní 40°C
neustáleno	4—5	1—2 3—4	1—2 3—4	3 4
ustáleno	4—5	4—5	4 4—5	4—5 3—4
		4—5	4—5	4—5

Příklad 2

Směsná tkanina bavlna — len vybarvená Saturnovým bordem LB (C.I. Direct Red 99) byla důkladným vymácháním ve vodě zbavena barviva ulpělého na povrchu vlákna.

Ustalovacím zařízením Foulardu byl připraven 1% roztok ustalovacího přípravku. Směsná tkanina byla v roztoku tohoto přípravku ustalována 30 minut při teplotě 25

Saturnové bordo LB		voda		pot pH 5,5		pot pH 8		praní 40 °C
		1		1		1		2
neustáleno	4	2—3	4	3—4	3—4	3—4	3	4—5
		4—5		4—5		3—4		3—4
ustáleno	4	4—5	3—4	4—5	3—4	4—5	4—5	4—5

Příklad 3

Lněná tkanina vybarvená Saturnovou modří LBRR (C.I. Direct Blue 71) byla důkladným vymácháním ve vodě zbavena barviva ulpělého na povrchu vlákna.

V kontinuálním ustalovacím zařízení s krátkou pasáží byl připraven 2% roztok ustalovacího přípravku.

Lněná tkanina byla v roztoku tohoto pří-

Saturnová modř LBRR		voda		pot pH 5,5		pot pH 8		praní 40 °C
		1		1		1		2
neustáleno	3—4	3—4	3—4	3—4	3—4	3—4	3—4	4—5
		4—5		4—5		4—5		3—4
ustáleno	4—5	4—5	4	4—5	4—5	4—5	4—5	4—5

Příklad 4

Tkanina z acetátového hedvábí vybarvená Saturnovou tyrkysovou modří LG (C.I. Direct Blue 86) byla důkladně vymáchána ve vodě a zbavena barviva, ulpělého na vlákna. V ustalovacím zařízení Foulardu byl připraven 1% roztok ustalovacího přípravku, skladovaného před použitím 18 měsíců při normální teplotě. Obarvená tkanina byla v tomto roztoku ustalována 30 minut při teplotě 45 °C. Po ustálení byla opláchnuta vodou a usušena. Stálost na světle byla stanovena xenotestem na ustáleném a neustáleném vzorku tkaniny z acetátového hedvábí.

Stálost na světle má 8 stupňů stálosti. 1 — (velmi nízká) až 8 — (vynikající).

Výsledek měření:

stupňů Celsia. Potom byla tkanina zbavena roztoku, opláchnuta vodou a usušena.

Ustalovací účinnost přípravku byla přezkoušena na doprovodné tkanině ze stejného materiálu, tj. na směsné tkanině bavlna — len a vlně. Stálostní zkoušky byly provedeny na vybarvené tkanině bez ustálení a porovnány s tkaninou ustálenou v 1% roztoku přípravku zkouškami stálosti ve vodě při 30 °C potu a praní.

pravku ustalována 8 minut při teplotě 60 °C. Potom byla tkanina zbavena ustalovacího roztoku, opláchnuta vodou a usušena. Ustalovací účinnost přípravku byla přezkoušena na doprovodné tkanině ze stejného materiálu, tj. lnu a dále pak na vlně. Stálostní zkoušky byly prováděny na vybarvené tkanině bez ustálení a porovnány s tkaninou ustálenou v přípravku, a to zkouškami stálosti ve vodě, potu a praní.

Stálost na světle neustálené tkaniny 4 až 5.

Stálost na světle ustálené tkaniny 6 až 7.

Příklad 5

Do smaltovaného reaktoru o objemu 3,5 metru krychlového, opatřeného míchadlem a duplikátorem pro ohřev a chlazení, bylo předloženo 1 000 kg formaldehydu o koncentraci 37 % hmot., do kterého bylo za míchání přidáno 600 kg dikyandiamidu a 580 kg chloridu amonného a dále pak 80 kg čpavkové vody s obsahem 25 % hmot. amoniaku. Reakčním teplem se směs vyhřála na 85 °C a následně se vyhřála na teplotu varu, tj. 118 °C. Po 20 minutách, kdy došlo k ukončení bouřlivého varu, bylo do reakční směsi připuštěno dalších 460 kg formaldehydu za mírného varu, které trvalo 30 mi-

nut. Po napuštění tohoto množství formaldehydu, klesla teplota bodu varu na 108 °C. Na této teplotě byla reakční směs udržována ještě 45 minut a potom ochlazena na 60 stupňů Celsia a vypuštěna. Byl získán čirý, mírně viskózní přípravek s vysokou kationaktivní účinností.

Příklad 6

Do smaltovaného reaktoru bylo předloženo 900 kg formaldehydu o koncentraci 37 procent hmot., a za míchání přidáno 950 kg síranu amonného a 600 kg dikyandiamidu. Reakční směs byla vyhřátá na teplotu varu 120 °C, připuštěno 150 g čpavkové vody s obsahem 25 % amoniaku. Po proběhnutí bouřlivého varu, které trvalo 20 minut, bylo do reakční směsi během 30 minut připuštěno 850 kg formaldehydu. Během připuštění formaldehydu byla reakční směs udržována na mírném varu, který se po připuštění veškerého formaldehydu snížil na 105 °C. Potom byla reakční směs udržována na teplotě 95 až 105 °C ještě 90 minut,

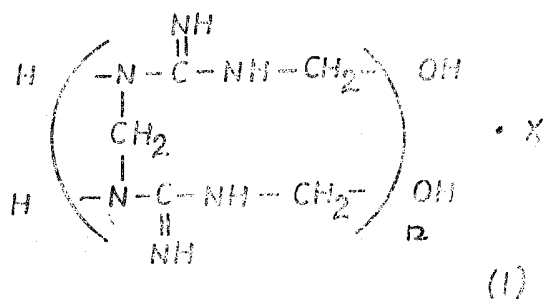
pak ochlazena na 60 °C, přidáno 300 l vody a vypuštěno z reaktoru. Byl získán čirý, mírně viskózní kapalný ustalovací přípravek s vysokou kationaktivní účinností.

Příklad 7

Do smaltovaného reaktoru bylo předloženo 400 kg formaldehydu o koncentraci 37 procent hmot. a 400 kg vody a za míchání přidáno 410 kg síranu amonného, 340 kg chloridu amonného a 600 kg dikyandiamidu. Reakční směs byla vyhřátá na teplotu varu, tj. na 120 °C a při této teplotě bylo do reakční směsi během 15 minut připuštěno 120 kg čpavkové vody s obsahem 25 % hmot. amoniaku. Potom bylo do reakční směsi za mírného varu připuštěno 1 220 kg formaldehydu o koncentraci 37 % hmot. a 45 minut byla reakční směs udržována na teplotě 105 °C. Potom byl obsah reaktoru ochlazen na 60 °C a vypuštěn. Byl získán čirý, mírně viskózní kapalný ustalovací přípravek s vysokou kationaktivní účinností.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Kapalný přípravek pro zvýšení stálosti barviv na vlákně na bázi dikyandiamidoformaldehydových kondenzátů obecného vzorce I



kde

n je 4 až 16 a

X znamená 2 HCl nebo H₂SO₄,

vyznačený tím, že obsahuje, vztaženo na hmotnost přípravku jako celku, 35 až 50 % hmot. vody a 1,2 až 1,4 % hmot. chloridu a/nebo síranu amonného.

2. Způsob výroby kapalného přípravku obecného vzorce I podle bodu 1, vyznačený tím, že se kondenzuje směs 1 molu dikyandiamidu s 2,5 až 3,1 molu formaldehydu v přítomnosti 1,5 až 2,1 molu chloridu amonného a/nebo 0,75 až 1,55 molu síranu amonného a 0,1 až 0,3 molu hydroxidu amonného při teplotě 90 až 120 °C po dobu 60 až 120 minut.