

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY

49329

Patent dodatkowy  
do patentu

Kl. 8 m, 2/01

Zgłoszono: 24.VII.1961 (P 97 003)

MKP D 06 p

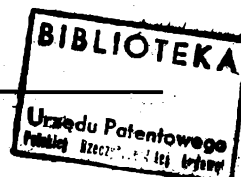
Pierwszeństwo: 12.VIII.1960 dla zastrz. 1-9  
28.X.1960 dla zastrz. 10  
Szwajcaria

UKD

Opublikowano: 10.VII.1965

Właściciel patentu: CIBA Société Anonyme, Bazyleja (Szwajcaria)

## Sposób barwienia lub drukowania barwnikami do wełny włókien zawierających azot, zwłaszcza wełny



1

Stwierdzono, że włókna tekstylne zawierające azot korzystnie jest barwić lub drukować, jeżeli na włókna wprowadzi się kąpiel wodną lub pastę, zawierającą barwnik do wełny oraz środek pomocniczy, który z czystą wodą lub wodą zawierającą barwnik może tworzyć układ o ograniczonej wzajemnej rozpuszczalności składników, składający się z dwóch ciekłych faz wodnych (koazerwat). Stosunek ilościowy wody czystej lub zawierającej dodatki do środka pomocniczego jest w sposobie według wynalazku tak dobrany, aby powstał układ o ograniczonej rozpuszczalności (koazerwacja), przy czym taki układ istnieje już przy stosunkowo nieznacznej zawartości środka pomocniczego i w dużym zakresie tego układu o ograniczonej rozpuszczalności faza bogatsza w środek pomocniczy stanowi główną część układu.

Warunek, jaki te środki pomocnicze mają spełniać, polega na tym, że zawierając ewentualnie dodatki muszą one być zdolne do tworzenia z wodą układu o ograniczonej rozpuszczalności składników. Układ taki składa się, jak zwykle, z dwóch substancji, z których każda jest w drugiej rozpuszczalna do pewnej określonej zawartości procentowej, przy czym między tymi granicami istnieje zakres składający się z dwóch ciekłych faz. W sposobie według wynalazku pewna ilość środka pomocniczego musi być rozpuszczalna w wodzie, a pewna ilość wody musi być rozpuszczalna w środku pomocniczym. Granica rozpuszczalności

2

środku pomocniczego w wodzie nie powinna być zbyt wysoka. Granica ta winna wynosić na przykład nie więcej niż około 2% (liczba procentowa oznacza ilość części wagowych środka pomocniczego w 100 częściach roztworu). Ta granica rozpuszczalności może przy tym istnieć bądź jako taka, to jest dla roztworu, składającego się tylko z wody i środka pomocniczego, lub też może być wytworzona przez odpowiednie dodatki i (lub) środki, np. przez zobojętnienie zasadowych lub kwaśnych środków pomocniczych, przez dodanie elektrolitów, które stosuje się przy barwieniu materiałów tekstylnych, jak na przykład kwasu octowego lub soli glauberskiej, środków zagęszczających, substancji hydrowprowadzących i tym podobnych. W tych przypadkach układ można określić jako zmodyfikowany układ dwuskładnikowy. Wspomniane substancje dodatkowe umożliwiają lub ułatwiają tworzenie dwufazowego układu między wodą i środkiem pomocniczym. Stosowane dodatki są zazwyczaj dobrze rozpuszczalne w wodzie, lub dają się zdyspergować.

W układzie dwufazowym istnieje faza uboższa w środek pomocniczy i faza bogatsza w ten środek. Wraz ze zwiększeniem się ilości środka pomocniczego, w odniesieniu do całego układu dwufazowego, zwiększa się także stosunek objętościowy fazy bogatszej w środek pomocniczy do fazy uboższej w ten środek. W sposobie według wynalazku stosuje się wyłącznie taki środek pomocniczy, który

wprowadzony w nieznacznej ilości warunkuje znaczny objętościowo udział fazy bogatszej w środek pomocniczy w dwufazowym układzie, wynoszący korzystnie co najmniej około 20%. Dlatego też jeżeli granica rozpuszczalności środka pomocniczego w wodzie zostanie przekroczona, to już przy stosunkowo nieznacznym zwiększeniu zawartości w układzie środka pomocniczego powstaje taki układ dwufazowy, w którym istnieje stosunkowo duży udział fazy bogatszej w środek pomocniczy, która składa się w większej części z wody. Teoretycznie prawidłowe oznaczenie: roztwór wody w środku pomocniczym przy takim stosunku ilościowym jest w pewnej sprzeczności ze zwykłym znaczeniem, ponieważ zazwyczaj ilość rozpuszczonej substancji jest mniejsza aniżeli rozpuszczalnika. Rozpuszczalniki organiczne takie np. jak butanol lub alkohol benzylovowy nie spełniają tego warunku. Zwiększenie ilości rozpuszczalnika ponad stan nasycenia warunkuje jedynie powolny, prosty i w przybliżeniu liniowy wzrost objętościowy fazy bogatszej w rozpuszczalnik. Takie substancje nie są więc brane pod uwagę w sposobie według wynalazku.

Klasą związków, które spełniają powyżej opisane warunki stawiane środkom pomocniczym, są substancje hydrofilowe tworzące roztwory koloidalne, zwłaszcza substancje powierzchniowo czynne. Jeżeli takie substancje tworzą układ dwufazowy powyżej opisanego rodzaju, to wówczas jest mowa o koazerwacji. Wyrażenie koazerwacja oznacza rozdział mieszaniny, tj. podział pozornie prawdziwego roztworu hydrofilowego koloidu na dwie ciekłe fazy, przy czym faza bogatsza w koloid jest oznaczona jako koazerwat, zaś faza uboższa w koloid — jako ciecz równoważąca. Rozdział można spowodować przez dodanie elektrolitów lub innych odpowiednich substancji. Koazerwat odznacza się tym, że mała ilość koloidu zawiera stosunkowo dużą ilość rozpuszczonej wody. Układ koazerwowany jest zmodyfikowanym układem dwóch substancji, zgodnie z powyżej podaną definicją.

Przedmiotem wynalazku jest sposób barwienia lub drukowania barwnikami do wełny, włókien zawierających azot, przy czym materiał włóknisty poddawany jest bezpośredniemu procesowi barwienia bez jakiegokolwiek pośredniego suszenia. Wynalazek polega na tym, że na materiał włóknisty nanosi się kąpiel wodną lub pastę, która oprócz barwnika zawiera środek pomocniczy tworzący koazerwat, przy czym stosunek ilościowy pomocniczego środka do wody czystej lub zawierającej dodatki dobiera się tak, ażeby powstawał układ o ograniczonej wzajemnej rozpuszczalności składników (koazerwacja) i ażeby faza bogatsza w środek pomocniczy stanowiła co najmniej 20% objętościowych wodnej kąpieli.

W sposobie według wynalazku można barwić włókna zawierające azot otrzymane z naturalnych lub syntetycznych poliamidów, np. włókna z regenerowanego białka, jedwab, zwłaszcza jednak wełnę, ewentualnie w mieszaninie z innymi włóknami, jak włókna z jedwabiu octanowego, poliestrowe lub celulozowe (półwełna).

Jako barwniki można stosować dowolne barwniki do wełny, najkorzystniej rozpuszczalne w wo-

dzie, oraz barwniki kadziowe z dodatkiem siarczanu amonu.

Dla przykładu można wymienić:

- barwniki kwasowe do wełny,
- barwniki chromowe,
- związki kompleksowe chromowe, zawierające grupy sulfonowe, w których 1 atom chromu jest zespolony z 1 cząsteczką barwnika,
- związki kompleksowe chromowe lub kobaltowe wolne od grup sulfonowych, a zawierające grupy karboksylowe, biorące udział w tworzeniu związku kompleksowego, w których 2 cząsteczki barwnika są związane w kompleks z 1 atomem chromu lub kobaltu,
- związki kompleksowe chromu lub kobaltu, które w cząsteczce kompleksu zawierają tylko jedną grupę sulfonową lub grupę karboksylową, nie biorącą udziału w tworzeniu kompleksu i w których 2 cząsteczki barwnika są związane w kompleks z 1 atomem chromu lub kobaltu,
- związki kompleksowe chromu lub kobaltu, które w cząsteczce kompleksu zawierają więcej niż jedną grupę powodującą rozpuszczalność w wodzie (grupy sulfonowe i (lub) karboksylowe) i w których 2 cząsteczki barwnika są związane w kompleks z 1 atomem chromu lub kobaltu.
- ftalocyjaninę miedziową zawierającą grupy sulfonowe,
- barwniki reaktywne, na przykład te które zawierają reszty jedno- lub dwuchlorotriazyny, reszty dwu lub trójdychloropirimidyny albo grupy  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$ ,
- estry kwasu siarkowego leuko związków barwników kadziowych.

Do barwienia tkanin mieszanych z wełny i z innych włókien, takich jak jedwab octanowy, włókna poliestrowe lub celulozowe, nadają się oprócz barwników do wełny zwykle barwniki dla innych włókien, na przykład barwniki zawieszinowe lub barwniki bezpośrednie.

Jeżeli w dwufazowym układzie, woda — środek pomocniczy, został zastosowany barwnik, to przy mieszaniu zostaje on, praktycznie biorąc, całkowicie przejęty przez fazę bogatszą w środek pomocniczy i przynajmniej częściowo rozpuszczony, ponieważ faza ta posiada znacznie większą zdolność rozpuszczania barwnika, aniżeli sama woda, natomiast faza uboższa w środek pomocniczy prawie nie przyjmuje barwnika. Przy barwnikach o dobrych własnościach hydrofilowych, bogatych w grupy sulfonowe korzystnie jest dodawać nieznaczną ilość kwasu octowego. Układ dwufazowy, składający się zasadniczo z wody, środka pomocniczego oraz z barwnika, może być bez dodania emulgatorów na tyle shomogenizowany przez mieszanie, że otrzymuje się kąpiel dostatecznie trwałą na pewien okres używania, którą nanosi się na materiał włóknisty. Przez dodanie małej ilości środka zagęszczającego, najkorzystniej alginianu sodowego można zwiększyć trwałość kąpieli.

Jako przykłady środków pomocniczych, które spełniają powyższe warunki, i które zatem zdolne są do koazerwacji i dlatego nadają się do stosowania w sposobie według wynalazku, należy wymie-

nić produkty reakcji wysokocząsteczkowych kwasów tłuszczowych z hydroksyalkilaminami, jak również ewentualnie z tlenkiem etylenu. Można na przykład stosować produkty reakcji wysokocząsteczkowych kwasów tłuszczowych, najkorzystniej o około 12 atomach węgla, z hydroksyalkilaminami, jak trójetanoloamina lub korzystnie dwuetanoloamina, wytworzone przy stosunku hydroksyalkilaminy do kwasu tłuszczowego wynoszącym więcej niż 1, na przykład 2:1. Tego rodzaju związki opisano w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2.089.212.

Także przy wytwarzaniu środków pomocniczych z kwasów tłuszczowych, hydroksyalkilamin i tlenku etylenu, na ogół korzystnie jest, jeżeli stosunek ilościowy użytych do reakcji hydroksyalkilamin i kwasów tłuszczowych jest większy od 1, na przykład wynosi 2:1. Ilość tlenku etylenu dobiera się korzystnie w ten sposób, aby ilościowy stosunek cząsteczkowy użytych do reakcji kwasów tłuszczowych i tlenku etylenu wynosił od około 1:2 do 1:15.

Kolejność reakcji trzech substancji wyjściowych, a mianowicie kwasu tłuszczowego, hydroksyalkilaminy i tlenku etylenu jest dowolna. Na przykład można uzyskać doskonale wyniki, jeżeli do wyżej wymienionego produktu reakcji kwasu tłuszczowego z hydroksyalkilaminą przyłączyć następnie tlenek etylenu.

Można jednakże do hydroksyalkilamidu kwasu tłuszczowego, otrzymanego przez reakcję kwasu tłuszczowego z hydroksyalkilaminą w stosunku molowym 1:1, przyłączyć tlenek etylenu i otrzymany produkt przyłączenia ponownie poddać reakcji z hydroksyalkilaminą w stosunku molowym 1:1. Dobre wyniki można także uzyskać, jeżeli zamiast ostatnio wspomnianej reakcji (którą prowadzi się w podwyższonej temperaturze, na przykład 130 — 160°C w ciągu kilku godzin), do produktu przyłączenia alkilamidu kwasu tłuszczowego i tlenku etylenu po prostu dodać hydroksyalkilaminę.

Do wytwarzania środków pomocniczych, przy zastosowaniu tlenku etylenu brane są pod uwagę jako kwasy tłuszczowe na przykład kwas kaprylowy, stearynowy, oleinowy, a zwłaszcza kwas tłuszczowy kokosowy, a jako hydroksyalkilaminy nadają się trójetanoloamina, dwuhydroksyetyloetanodwuamina, a zwłaszcza dwuetanoloamina, a także mieszaniny dwóch lub kilku amin. Pod nazwą kwas tłuszczowy kokosowy należy rozumieć mieszaninę różnych wysokocząsteczkowych nasyconych lub nienasyconych kwasów tłuszczowych ( $C_{12}$ — $C_{18}$ ). Mieszanina ta powstaje przez zmydlanie tłuszczu lub oleju kokosowego i stanowi powszechnie stosowany produkt handlowy, jako artykuł wolny od gliceryny. Najlepszymi środkami pomocniczymi są: produkt otrzymany z 1 mola kwasu tłuszczowego kokosowego i 2 moli dwuetanoloaminy, przy odczyszczeniu około 1 mola wody, oraz produkt otrzymany przez przyłączenie 2 moli tlenku etylenu do 1 mola dwuhydroksyetyloamidu kwasu tłuszczowego kokosowego i przez reakcję produktu przyłączenia z dwuetanoloaminą w stosunku molowym 1:1.

W sposobie według wynalazku można także stosować jako środki pomocnicze — produkty przyłączenia tlenku etylenu do wysokocząsteczkowych kwasów tłuszczowych, wysokocząsteczkowych alkoholi alifatycznych, alkilofenoli, wysokocząsteczkowych alkilomerkaptanów lub do wysokocząsteczkowych amin alifatycznych.

Środki pomocnicze o wyżej podanym składzie tworzą z wodą układ dwufazowy, a właściwość tę można znacznie zwiększyć przez odpowiednie dodatki, jak kwas octowy i (lub) chlorek sodowy.

Stosowane według wynalazku kąpiele można w znany sposób, a celowo w sposób ciągły wprowadzać na materiał włóknisty, na przykład pod ciśnieniem, albo zwłaszcza korzystnie w napawarce, przy czym na proces ten potrzeba bardzo mało czasu. Wystarczy na przykład suchą wełnę (wełnę czesankową lub w sztuce) zaimpregnować na dwóch poziomych walcach napawarkowych.

Można także stosować zanurzenie materiału w cieczy impregnującej i następnie odciąganie lub odwirowywanie nadmiaru tej cieczy.

Najczęściej do kąpeli wprowadza się materiał suchy. W specjalnych przypadkach, na przykład jeżeli ma być barwiona luźna wełna, bezpośrednio z ostatniej wanny pralniczej rzędowej wprowadza się do kąpeli także materiał zwilżony i mocno wyciśnięty.

Temperatura kąpeli w napawarce może wahać się w szerokich granicach, od temperatury pokojowej do 80°C. Specjalnie korzystnym zjawiskiem jest to, że stosunek ilościowy faz w układzie dwufazowym, przy zastosowaniu układu opisanego w przykładzie I jest tylko nieznacznie zależny od temperatury. Przy wyższej temperaturze nie od razu utrwała się na włóknach faza bogata w środek pomocniczy zawierający barwnik; zostaje ona najpierw mechanicznie przyczepiona i można ją znowu przez wymycie zimną wodą całkowicie usunąć z powierzchni włókien wełnianych. Wyższa temperatura napawania jest zwłaszcza wówczas pożądana, jeżeli w procesie ciągłym bezpośrednio po kąpeli barwiącej wprowadza się materiał do przestrzeni parowej. Impregnowany materiał przeznaczony do barwienia może być także podgrzewany na przykład za pomocą promienników podczerwieni.

Zamiast wprowadzenia cieczy impregnującej na materiał włóknisty w napawarce, można tę ciecz także prowadzić po walcach przenoszących, pokrytych filcem, obracających się w cieczy. Ciecz przechodzi z filcu i w łatwo dających się dozować ilościach pokrywa materiał włóknisty.

Dalej, można także materiał włóknisty prowadzić w rozpylonym deszczu lub w mgie, wytworzonych z cieczy impregnującej i w ten sposób pokryć go wymaganą ilością kąpeli zawierającej barwnik. Do tego celu można zastosować wszystkie znane w przemyśle tekstylnym metody i urządzenia do kondycjonowania lub nawilżania przędzy. Celowo wprowadza się na materiał włóknisty tylko tyle cieczy, ile potrzeba do jej równomiernego rozprowadzenia, ponieważ w procesie tym w przeciwieństwie do obróbki w napawarce nie ma praktycznie kolejnego odciskania nadmiaru cieczy.

Po impregnacji włókien za pomocą układu dwufazowego bez suszenia pośredniego, włókna poddaje się obróbce cieplnej na mokro, którą z reguły prowadzi się za pomocą pary. Mokry materiał wprowadza się do przestrzeni parowej lub do przestrzeni utrwalającej. Obróbkę cieplną prowadzi się w następujących warunkach:

- a) stosuje się parę nasyconą o ciśnieniu atmosferycznym, albo parowanie w ciągu 2 — 20 minut, na przykład w parowniku ciągłym Mather-Platta lub w parowniku Fleissnera lub w ciągu dłuższego czasu w parowniku kotłowym, aparacie Gantta (kompensatorze wieżowym) lub w maszynie do napawania i nawijania.
- b) stosuje się parę nasyconą o wyższej temperaturze, na przykład w ciągu 2 minut w temperaturze 120°C w parowniku Peter'a pod ciśnieniem, albo w ciągu 1 minuty w temperaturze 160°C w reaktorze Monforts'a.
- c) stosuje się parę nasyconą poniżej 100°C, na przykład w temperaturze 60°C, w której materiał zaimpregnowany w sztukach i zrolowany w napawarkę owija się szczelnie przed dostępem powietrza płaszczem gumowym i odstawia na 12 godzin do komory o temperaturze 60°C.

W końcu korzystnie jest, zwłaszcza czasami przy wełnie, po obróbce cieplnej na mokro przeprowadzić końcowe utrwalenie wstępnie utrwalonego barwnika za pomocą krótkiego 10 — 120 sekund trwającego zanurzenia materiału w gorącej, wodnej, kwaśnej kąpieli, której temperatura wynosi od 60°C do temperatury wrzenia, zawierającej na przykład 2 — 4 ml stężonego kwasu mrówkowego w litrze. Czas obróbki, temperaturę kąpieli, rodzaj i stężenie kwasu można zmieniać. Ta kąpiel wodna, z reguły zabarwia się tylko nieznacznie od nieutrwalonych resztek barwnika. W wielu wypadkach obróbki tej jednak nie stosuje się, albo można ją łączyć z kolejną operacją prania.

W końcu konieczne jest pranie materiału włóknistego, w celu usunięcia nadmiaru barwnika, środków zagęszczających i pozostałego środka pomocniczego. Pranie to odbywa się z reguły na ciepło w kąpieli, zawierającej powierzchniowo czynny środek piorący, ewentualnie w obecności amoniaku lub kwasu (kombinacja wyżej wspomniana z raptowną kąpielą kwaśną). Jeżeli proces prowadzono bez uprzedniej raptownej kwaśnej kąpieli, to dodatek środka piorącego może być zbyteczny, o ile pozostały na włóknach środek pomocniczy zdolny jest, w obojętnej lub słabo alkalicznej kąpieli, do wywołania wyraźnego i wystarczającego działania piorącego i emulgującego, jak to ma miejsce przy zastosowaniu środka pomocniczego, opisanego w przykładzie I. Przy praniu, z reguły o wiele więcej barwnika przechodzi do kąpieli piorącej, aniżeli przy ewentualnej poprzedniej raptownej kwaśnej kąpieli. Przy stosowaniu procesu ciągłego należy przede wszystkim zwrócić uwagę na to, aby odnawiano kąpiel w sposób ciągły. Na koniec, jak zazwyczaj, materiał włóknisty płucze się i suszy.

Barwienie wełny czesankowej sposobem według wynalazku ma specjalne znaczenie, ponieważ obróbkę na mokro można korzystnie przeprowadzić na gładziarce.

Przy stosowaniu barwników chromowych należy wybarwienie, otrzymane bez dodatku środka oddającego chrom, potraktować w znany sposób w gorącej kwaśnej kąpieli dwuchromianem w celu uzyskania kompleksu barwnika. Jeżeli chce się jednak przy dodatkowym tworzeniu się kompleksu chromowego na włóknach prowadzić proces także w sposób ciągły, to koniecznym jest, aby uprzednio w sposób ciągły zabarwiony materiał ponownie poddać obróbce roztworem chromianu w napawarce, jeszcze raz parować, dokładnie wypłukać i ewentualnie odkwasić. Wybarwienie za pomocą barwników kadziowych, należy jak zwykle poddać obróbce utleniającej.

Do bezpośredniego drukowania wełny w sztukach dotychczas nieodzownie wymagane było, aby wełnę chlorować, ponieważ otrzymywano jeszcze zupełnie niezadawalające rezultaty drukowania. Dzięki zastosowaniu sposobu według wynalazku można uzyskać, zwłaszcza z barwnikami reaktywnymi, bardzo ładne druki także na niechlorowanej wełnie. Stosuje się farbę do drukowania, której skład odpowiada dokładnie wyżej opisanej kąpieli napawarkowej, przy czym ewentualnie jedynie można regulować za pomocą większych ilości środków zagęszczających konsystencję farby drukarskiej. Dalszy przebieg obróbki druku odpowiada sposobowi barwienia. Ponieważ z reguły druki przed parowaniem trzeba wysuszyć, wskazane jest, aby w procesie parowania stosować parę wilgotną oraz jako pierwszą obróbkę na mokro-raptowną kąpiel kwaśną w temperaturze około 60°C.

Stosowanie dwufazowych układów ciekłych sposobem według wynalazku w drukach bezpośrednich daje wyższe wykorzystanie barwnika i pozwala z reguły na skrócenie okresu parowania. Za pomocą maszyny do drukowania bezpośredniego można sposobem według wynalazku bardzo korzystnie równomiernie barwić wełnę czesankową w procesie ciągłym, jeżeli zastąpić walce reliefowe wałcami pełnymi.

Wszystkie dotychczasowe sposoby utrwalania barwników na wełnie za pomocą procesu parowania, albo obróbki cieplnej na sucho, bądź w sposobie farbowania ciągłym lub nieciągłym, albo przy bezpośrednim drukowaniu niechlorowanego materiału wełnianego w sztukach, nie dawały zadowalających wyników, ponieważ dotychczas nie udało się uniknąć, zwłaszcza przy średnich i mocnych odcieniach, nierównomierności w wybarwieniu lub w druku, oraz osiągnąć zabarwienia powierzchniowego włókien wełny. Faza bogata w środek pomocniczy stosowana w sposobie według wynalazku, zawierająca barwnik powoduje jego równomierne rozprowadzenie na całej powierzchni włókien wełny, a kolejna obróbka cieplna daje równomierne utrwalenie barwnika, nawet wtedy, gdy do barwienia stosuje się mieszaniny barwników z różnych klas.

Sposób według wynalazku okazuje się także bardzo korzystnym, przy praniu i jednoczesnym barwieniu wełny, zawierającej tłuszcze. Wełnę taką, na przykład zawierającą naturalny tłuszcz z wełny owczej, oleje wrzecionowe lub smary wrzecionowe można barwić w dowolnym stadium przeróbki,

W sposobie według wynalazku można w odpowiednim, dowolnym stadium przeróbki połączyć usuwanie tłuszczu z barwieniem. I tak na przykład można surpów wełnę (wełnę potną) barwić z jednoczesnym wstępnym praniem, albo można ją barwić w motkach, albo w sztukach z jednoczesnym usuwaniem oleju wrzecionowego.

W przytoczonych przykładach, o ile nie zaznaczono inaczej, części oznaczają części wagowe, a procenty — procenty wagowe,

Przykład I. Wełnę zesankową impregnuje się przepuszczając przez poziomą dwuwalcową napawarkę (albo w analogicznie działającym urządzeniu do nasycania i usuwania nadmiaru kąpieli farbiarskiej) za pomocą zimnej kąpieli wytworzonej w sposób następujący:

10 części poniżej podanych barwników metalokompleksowych rozrabia się z 40 częściami poniżej opisanego ośrodka pomocniczego i zalewa 650 częściami zimnej wody, a następnie dodaje się 300 części alginianu, jako zagęstnika który na 1000 części wody zawiera 25 części alginianu sodowego.

Wyciśniętą, mokrą wełnę zesankową wprowadza się bezpośrednio po tym do komory parowej, pracującej w sposób ciągły lub okresowy, wypełnionej nasyconą parą. Przebywa ona w niej około 10 minut, po czym natychmiast przechodzi do kąpieli o temperaturze 60°C, zawierającej w 1 litrze 1 ml 25%-ego amoniaku. Następnie wełnę płucze się w ciepłej wodzie i suszy. Obróbkę na mokro, po parowaniu i suszeniu najkorzystniej jest prowadzić na tak zwanej gładziarce. Otrzymane wybarwienia nie różnią się praktycznie odcieniem barwy i trwałością od wybarwień otrzymanych z taką samą ilością barwnika metodą zwykłą.

Wymieniony powyżej środek pomocniczy otrzymuje się w sposób następujący:

Jednolitrową okrągłą kolbę zaopatrzoną w chłodnicę destylacyjną i odbieralnik napełnia się 330 g kwasu tłuszczowego kokosowego (1,5 mola), 345 g dwuetanoloaminy (3,35 mola) i 1,5 g kwasu p-toluenosulfonowego. Powietrze z kolby usuwa się za pomocą azotu i zawartość kolby ogrzewa się do osiągnięcia temperatury 160—165°C. Temperaturę tę utrzymuje się tak długo, dopóki w chłodzonym lodem odbieralniku nie zbierze się 27—28 g wody (1,5 mola), co następuje po około 4 godzinach.

Po oziębieniu otrzymuje się 644—645 g cieczy zabarwionej lekko brązowo, która rozpuszcza się całkowicie w wodzie, tworząc przezroczysty roztwór.

600 g tego produktu miesza się następnie z obliczoną we wstępnej próbie ilością około 12 g kwasu octowego lodowatego i 1—2 g środka przeciwpianącego na bazie silikonu. Ilość kwasu octowego lodowatego może wahać się od próby do próby i oznacza się ją w sposób następujący:

4 g produktu rozpuszcza się w cylindrze z doszlifowanym korkiem w 100 ml wody destylowanej, przy czym powstaje roztwór zupełnie przezroczysty o dużej lepkości. Za pomocą biurety wkrapla się 10%-owy roztwór kwasu octowego w ten sposób, że najpierw dodaje się 0,5 ml. W trakcie wkraplania powstaje zmętnienie, które przy zamieszaniu całkowicie znika. Następnie dodaje się znowu kwasu octowego w porcjach po 0,1 ml i miesza się po

każdym dodaniu tak długo, aż roztwór stanie się silnie mętny. Z reguły potrzeba do tego około 0,8 ml 10%-ego kwasu octowego, w wyniku czego uzyskuje się wartość 12 g kwasu octowego lodowatego.

Otrzymany preparat sprawdza się teraz przez ponowne rozpuszczanie 4 g w 100 ml wody. Otrzymany roztwór powinien być nieprzezroczysty. W trakcie stania powinny wydzielać się krople oleju, które powoli łączą się. Po 24 godzinach stania tworzy się oleista warstwa, która stanowi 40—60% całej cieczy.

Jeżeli ten 4%-owy roztwór będzie tylko słabo mętny, to dodaje się do preparatu jeszcze 1,6 g kwasu octowego lodowatego i sprawdza ponownie.

Jako przykłady odpowiednich barwników należy wymienić następujące:

1. związek kompleksowy kobaltu 1:2 z barwnikiem o wzorze 1 (bordo),
2. kompleks 1:2 kobaltu z barwnikiem o wzorze 2 (żółty),
3. kompleks 1:2 chromu z barwnikiem o wzorze 3 (fioletowo-brązowy)
4. kompleks 1:2 chromu z barwnikiem o wzorze 4 (żółty),
5. kompleks 1:2 kobaltu z barwnikiem o wzorze 5 (błękitnozielony),
6. kompleks 1:2 kobaltu z barwnikiem o wzorze 6 (szary),
7. kompleks 1:2 kobaltu z barwnikiem o wzorze 7 (oliwkowozielony).

Zamiast wspomnianych barwników, nie zawierających grup sulfonowych można także stosować takie związki chromu lub kobaltu (1:2), które tworzą kompleksy z barwnikami azotowymi, które zawierają w cząsteczce metalokompleksu co najmniej jedną grupę kwasową powodującą rozpuszczalność w wodzie.

Jako przykłady wymienienia się kompleks zawierający po 1 cząsteczce obu barwników azowych o wzorach 8 i 9 w połączeniu kompleksowym z 1 atomem chromu (zielony), kompleks 1:2 chromu z barwnikiem o wzorze 10 (szaroniebieski) oraz kompleks 1:2 kobaltu z barwnikiem o wzorze 11 (oliwkowy).

Przykład II. Pasma wełny o szerokości 10 cm napawa się w napawarce następującą kąpielą, która stanowi układ dwufazowy.

40 części związku kompleksowego chromu, który zawiera po 1 cząsteczce obu barwników o wzorach 12 i 13 w kompleksowym połączeniu z 1 atomem chromu, rozrabia się na zimno z 50 częściami ośrodka pomocniczego, opisanego w przykładzie I, zalewa się 870 częściami gorącej wody i miesza z 50 częściami alginianu (25:1000) jako zagęstnika.

Impregnowane pasmo wprowadza się bezpośrednio do parownika ciągłego, wysokoprężnego (Firmy Peter, Liestal) i tam przy przebiegu ciągłym obrabia parą nasyconą w ciągu 2 minut w temperaturze 120°C. Wychodzące pasmo płucze się w kąpiel o temperaturze 60°C, zawierającej w litrze 2 ml amoniaku i 2 g soli sodowej kwasu 2-heptadecylo-N-benzylbenzimidazolodwusulfonowego. Otrzymuje się równomierne wybarwienie czarne o dobrej trwałości.

Przykład III. Materiał do barwienia stanowi

gabardyna narciarska, zawierająca 50 części wełny i 50 części przędzy poliamidowej skądziejzawionej. Obróbkę prowadzi się na znanej maszynie do barwienia sztek z urządzeniem do napawania i nawijania, firmy Svetema, Göteborg. Kąpiel do napawania zawiera:

5 części kompleksu 1:1 chromu z barwnikiem azowym o wzorze 14,

40 części środka pomocniczego, opisanego w przykładzie I,

750 części wody,

200 części alginianu (25:1000) jako zagęstnika.

Po dokonany napawaniu i wyciśnięciu materiału, przechodzi on przez komorę promieniowania podczerwonego i stamtąd ciągle w postaci rozpostartej dostaje się do przestrzeni parowej, w której zostaje zrolowany. Po obróbce trwającej 1 godzinę, po wprowadzeniu całego materiału do komory parowej, materiał obrabia się w ciągu 30 sekund w kąpeli wodnej o temperaturze 90°C, zawierającej 4 ml stężonego kwasu mrówkowego w 1 litrze. Następnie, w celu usunięcia środka zagęszczającego i nadmiaru nieutrwalonego barwnika płucze się w temperaturze 50°C środkiem piorącym nie jonotwórczym. Otrzymuje się wybarwienie pomarańczowe o dobrym jednolitym zabarwieniu obu rodzajów włókien, względnie obu stron tkaniny.

Przykład IV. Do barwienia w sztuce, materiału z włókien mieszanych składających się z równych części wełny i bawełny na odcień niebieski, stosuje się następującą kąpiel do napawania: 7 części barwnika o wzorze 15 i 10 części barwnika o wzorze 16 rozrabia się z 30 częściami środka pomocniczego, opisanego w przykładzie I, zalewa 630 częściami zimnej wody i miesza z 200 częściami alginianu (25:1000) jako zagęstnika.

Po impregnacji i wyciśnięciu wprowadza się mokry materiał do parownika Mather — Plat-  
ta o pracy ciągłej, zawierającego nasyconą parę, w którym przebywa w ciągu 10 minut. Następnie płucze się dokładnie, jak zazwyczaj przy barwieniu półwełny. Uzyskuje się jednolite niebieskie wybarwienie.

Przykład V. Niechlorowaną wełnę w sztuce drukuje się za pomocą pasty drukarskiej o następującym składzie:

30 części barwnika o wzorze 17

200 części mocznika

40 części środka pomocniczego, opisanego w przykładzie I,

320 części wody,

400 części alginianu (25:1000) jako zagęstnika

10 części m-nitrobenzenosulfonianu sodowego

1.000 części

Po zadrukowaniu i wysuszeniu paruje się tkaninę w ciągu 10—15 minut w parowniku gwiazdzistym lub w parowniku Mather-Platta, następnie płucze dokładnie, najpierw na zimno, po tym w temperaturze 60—80°C i jeszcze raz na zimno, po czym suszy. Otrzymuje się równomierny niebieski druk.

Przykład VI. W sposobie według wynalazku, opisanym w wyżej podanych przykładach, można także stosować środki pomocnicze otrzymywane następująco:

a) Postępuje się, jak podano na końcu przykładu I,

z tym, że ogrzewa się tylko do odszczepienia się 21 g wody.

b) Postępuje się, jak podano na końcu przykładu I, jednakże ogrzewa się aż do oddzielenia się 31 g wody.

c) W 500 ml kolbie, zaopatrzonej w mieszadło, termometr i chłodnicę destylacyjną umieszcza się 110 g kwasu tłuszczowego kokosowego (0,5 mola), 165 g trójetanoloaminy (1,5 mola) i 0,5 g kwasu p-toluenosulfonowego i utrzymuje w ciągu 9 godzin w temperaturze 160—165°C. Otrzymany preparat jest lekko mętny w wodzie, lecz całkowicie homogenicznie rozpuszczalny. 200 g preparatu miesza się z 12,5 g lodowatego kwasu octowego. W roztworze na przykład 4%-owym wydzielają się po krótkim czasie oleiste krople, które łączą się.

Podaną ilość kwasu octowego najlepiej jest ustalić ponownie za pomocą wstępnych prób, w sposób podobny jak opisano w przykładzie I: Powstanie układu dwufazowego rozpoznaje się także po tym, że przy potrząsaniu roztworem ukazują się smugi.

d) W jednolitrowej okrągłej kolbie, zaopatrzonej w mieszadło, termometr i chłodnicę destylacyjną umieszcza się

420 g technicznego kwasu olejowego (1,5 mola)

345 g dwuetanoloaminy (3,35 mola) i

1,5 g kwasu p-toluenosulfonowego i utrzymuje w atmosferze azotu w temperaturze 163—165°C tak długo, dopóki w chłodzonym lodem odbieralniku nie zbierze się 27—28 ml wody. Otrzymuje się 740 g produktu reakcji. Wodne roztwory tego produktu są lekko mętne.

e) Również przydatne produkty otrzymuje się przez kondensację 1 mola kwasu stearynowego z 2 mólami dwuetanoloaminy; 1 mola kwasu kaprylowego z 2 mólami dwuetanoloaminy; 1 mola kwasu tłuszczowego kokosowego z 2 mólami dwuhydroksyetylenodwuaminy, lub 1 mola kwasu tłuszczowego kokosowego z 1 molem trójetanoloaminy i z 1 molem dwuetanoloaminy.

Przykład VII. Luźną surową wełnę poddaje się zwykłemu praniu w pralnicy Lewiatan. Po ostatniej kąpeli płuczacej, wyciska się ją, przy przebiegu ciągłym pod dużym ciśnieniem między wałkami wyzmagającymi, do zawartości wilgoci około 60%. Wyciśnięta luźno wełna wpada do napawarki dwuwalcowej o miękkich gumowych wałkach. Napawarka ta zawiera kąpiel dwufazową o następującym składzie:

10 części barwnika podanego w przykładzie I  
50 części środka pomocniczego opisanego w przykładzie VI w punkcie d

838 części wody

100 części alginianu (25:1000) (jako zagęstnika)

2 części 40%-ego kwasu octowego

1.000 części

Wełnę wyciska się do wilgotności około 90%.

Luźną wełnę wprowadza się do parownika, w którym poddawana jest krótkiej intensywnej obróbce parą w ciągu około 1—2 minut. Następnie luźna wełna spada do dalszej kadzi lewiatana z nierdzewnej stali, zawierającej kąpiel utrwalającą i piorącą o następującym składzie:

2 g 85%-ego kwasu mrówkowego w litrze  
0,5 g produktu kondensacji alkoholu oktaacylo-  
wego z 25—30 molami tlenu etylu w litrze.

Temperatura kąpiel wynosi 90°C, a przebieg przez nią trwa około 1½ minuty. Kąpiel musi być odnawiana w sposób ciągły, ponieważ wzbogaca się ona nieutrwalonym barwnikiem i ponieważ kwas mrówkowy zostaje zużywany w ilości rzędu 1% na wagę wełny. W następnej kadzi lewiatana wełnę płucze się dopóki nie zacznie spływać czysta woda, po czym suszy się.

Przykład VIII. Po zwykłym garbowaniu chromowym otrzymaną suchą skórę welurową, cielecą, kozłą, rękawiczkową i dwoinę wyprawioną zanurza się do całkowitego przesiąknięcia (na okres 2—15 minut) w wodnej kąpeli, zawierającej w litrze

40 g środka pomocniczego opisanego w przykładzie I

10—50 g kompleksu miedzi z barwnikiem o wzorze 18 i

100—200 g alginianu (25:1000) jako zagęstnika skórę wyciska się następnie w napawarce do wilgotności o 90—100% to jest w takim stopniu, że ciężar skóry jest dwa razy większy aniżeli jej ciężar w stanie suchym i zawiniętą w folię plastikową obrabia w ciągu 1—4 godzin w suszarce w temperaturze 60—80°C. W celu wykończenia utrwalania ewentualnie wymycia nieutrwalonego barwnika, skórę w ciągu około 30 minut spłótnia się jeszcze w wodnym roztworze kąpeli farbiarskiej o stosunku 1:6 do 1:10, zawierającym w przeliczeniu na wagę suchej skóry, 2,5—5% kwasu mrówkowego i 1% produktu przyłączenia około 35 moli tlenu etylu z 1 molem alkoholu oktaacylowego. Skóra jest dobrze przebarwiona o równomiernym brązowym odcieniu.

Według tego przepisu można uzyskać na wyżej wymienionych gatunkach skóry równomierne w przebarwieniu, jednolite wybarwienie, stosując kombinację dwóch lub kilku barwników, które przy stosowaniu zwykłego procesu dają wybarwienie nierówne i odcienie niejednolite.

Suche, roślinnymi garbnikami garbowane skóry wołowe, cielece i kozle można także korzystnie barwić według powyższego sposobu. Aby uniknąć uszkodzenia skóry, przy obróbce cieplej nie przekracza się temperatury 50°C.

Według sposobu podanego w niniejszym przykładzie można także barwić skóry chromowe, wołowe, cielece i kozle, które zostały przegarbowane syntetycznymi barwnikami.

Przykład IX. Wyglądzone skóry chromowe, cielece lub kozle po zneutralizowaniu, odwadnia się na przykład w napawarce. Tak przygotowane skóry impregnuje się przez pluszowanie lub przez zanurzanie i wyciskanie według danych z przykładu VIII za pomocą wodnej kąpeli barwnika, zawierającej w litrze

40 g środka pomocniczego, opisanego w przykładzie I,

5—50 g barwnika, zawierającego miedź, o składzie podanym w przykładzie VIII

i 100—200 g alginianu (25:1000).

Dalszy przebieg obróbki jest taki sam, jak

w przykładzie VIII, przy czym otrzymuje się równomierne wybarwienia.

Przykład X. Dobrze chromowo wygarbowane kozuchy owcze lub inne futra, które mogą wytrzymać dłuższą obróbkę w temperaturze 60°C, impregnuje się w napawarce wodną kąpielą zawierającą w litrze

40 g środka pomocniczego, opisanego w przykładzie I,

5—50 g barwnika o poniżej podanym składzie, 100 g alginianu (25:1000), następnie wkłada je do plastikowych worków i umieszcza na okres 2—8 godzin w suszarce o temperaturze 60°C. Następnie kozuchy lub futra pierze się w temperaturze 50—60°C, w ciągu 15 minut, w kąpeli farbiarskiej zawierającej w litrze 2 ml 40%-ego kwasu octowego i 0,2 g produktu przyłączenia około 35 moli tlenu etylu do 1 mola alkoholu oktaacylowego. Mocne odcienie barwy można w ten sposób uzyskać z kompleksami 1:2 chromowymi lub kobaltowymi, a także bez uprzedniego chlorowania z kompleksami 1:1 chromowymi, przy czym wybarwienia odznaczają się równomiernością, nawet wówczas, gdy stosuje się mieszaniny barwników.

Jako barwnik stosuje się na przykład kompleks 1:1 chromowy barwnika monoazowego o wzorze 19 (zielony), albo kompleks 1:2 kobaltu z obu barwnikami o wzorach 20:21 (brązowy), albo barwnik reaktywny o wzorze 22 (niebieski).

Przykład XI. W znanych urządzeniach do druku bezpośredniego zastępuje się pasmowe walce reliefowe przez walce pełne. W ten sposób przy drukowaniu wełny czesankowej uzyskuje się wynik odpowiadający napawaniu. Wodna ciecz impregnacyjna zawiera w litrze

30 g barwnika o wzorze 23

40 g środka pomocniczego, opisanego w przykładzie I zalanego

624 g wody

6 g 40%-go kwasu octowego

300 g alginianu (25:1000) jako zagęstnika.

Po przejściu przez maszynę do druku bezpośredniego, mokrą wełnę czesankową odkłada się do koszy i bez suszenia wprowadza do parownika. Paruje się przez godzinę w wilgotnej parze nasyczonej i następnie płucze na gładziarce. Kąpiele mają temperaturę 60°C, przy czym pierwsza kąpiel zawiera w litrze 0,5 g środka pomocniczego według przykładu I, drugą kąpiel stanowi woda, a trzecia kąpiel zawiera w litrze 1 ml kwasu mrówkowego. Otrzymuje się wełnę czesankową zabarwioną na kolor pasowy. Równoległa próba bez środka pomocniczego daje nieużyteczne, słabe, nierównomierne wybarwienie.

Jeżeli w maszynie do druku bezpośredniego pozostawić zwykłe walce reliefowe, a poza tym wełnę czesankową drukować i wykańczać jak podano wyżej, to otrzymuje się wybarwienie o ostrości, jaką uzyskuje się w zwykłych, znanych procesach, tylko przy użyciu znacznie większych ilości barwnika.

Przykład XII. Wełnę czesankową nasycza się w odpowiedniej napawarce kąpielą o temperaturze 70°C otrzymaną w sposób następujący:

Do części środka pomocniczego, opisanego

w przykładzie I dodaje się powoli 40 części barwnika o wzorze 24, po czym domiesza się do tego 620 części gorącej wody, a następnie 30 części alginianu (25 : 1000).

Po nasyceniu, wełna czesankowa przechodzi do parownika, pracującego w sposób ciągły i przebywa tam w parze nasyconej o temperaturze 100°C w ciągu 10 minut. Następnie, bez płukania wyciska się ją silnie między walcami gumowymi i ponownie wprowadza do napawarki zawierającej roztwór o temperaturze 60°C i następującym składzie:

20 g chromianu potasowego lub sodowego

680 g wody

300 g alginianu (25 : 1000)

Ponownie wyciska się między walcami gumowymi i jeszcze raz w ciągu 10 minut paruje w sposób opisany powyżej. Następnie wełnę czesankową płucze się na gładziarce, jak w przykładzie XI. Otrzymuje się głęboko czarne wybarwienie nie dające żadnych żółtych plam przy obróbce zasadowej, która to wada tego barwnika występuje w tradycyjnych sposobach barwienia z chromowaniem.

W podobny sposób można też barwić barwnikiem o wyżej podanym wzorze, jedwab naturalny, przy czym odcień barwy po chromowaniu jest ciemno szary.

**Przykład XIII.** Czysto wełniany damski materiał ubraniowy impregnuje się w napawarce kąpielą o temperaturze 60°C i następującym składzie:

15 części barwnika o wzorze 25

5 części kompleksu 1:1 chromu z barwnikiem o wzorze 26

1 część kompleksu 1:2 kobaltu z barwnikiem o wzorze 27

40 części środka pomocniczego, opisanego w przykładzie I

709 części wody

250 części alginianu (25 : 1000)

Po wyciśnięciu, tkaninę nawija się równomiernie na drewno, zawija szczelnie bez dostępu powietrza w folię plastikową lub w prześcieradło gumowe i pozostawia na noc w temperaturze 60°C. Następnie płucze się dokładnie w gorącej wodzie o temperaturze 60°C i suszy. Pomimo zmieszania barwników należących do różnych grup otrzymuje się jednolite wybarwienie.

**Przykład XIV.** Barwieniu w sztuce poddano tak zwany materiał tropikalny, składający się w 55 częściach z włókien poliestrowych (na przykład „terylen”) i 45 częściach z wełny. Barwienie prowadzi się w znanej maszynie do barwienia w sztukach z urządzeniem do napawania i nawijania firmy Svetema, Göteborg.

Kąpiel do napawania o temperaturze 60°C zawiera na 1 kg kąpeli:

20 g barwnika o wzorze 28

7,5 kompleksu chromu 1:2 z barwnikiem o wzorze 29

40 g środka pomocniczego, opisanego w przykładzie I

741 g wody

200 g zagęszczającego alginianu (25 : 1000)

4 g 40%-go kwasu octowego

Dodatek kwasu octowego jest tu konieczny do uzyskania wodnego układu dwufazowego. Po doko-

nanym napawaniu i wyciśnięciu materiał przechodzi przez komorę promieniowania podczerwonego, a stamtąd w postaci rozpostartej w sposób ciągły wprowadza się do parownika, w którym zostaje zrolowany. Temperatura parownika na termometrze wilgotnym powinna być możliwie wysoka i musi wynosić ponad 90°C. Po wprowadzeniu całego materiału pozostawia się go w parowniku przez okres 5 godzin. Następnie konieczne jest dokładne pranie w celu usunięcia z wełny barwnika zawiesinowego. Odbywa się ono w farbiarce pasmowej kołowrotkowej, przy czym dodaje się 1 g środka pomocniczego, opisanego w przykładzie I, na 1 litr i obrabia w ciągu 30 minut w temperaturze około 90°C. Następnie tkaninę płucze się na gorąco i suszy. Otrzymuje się równomierne żółte wybarwienie.

**Przykład XV.** Kąpiel napawarkową przygotowuje się w sposób następujący:

Po 20 części, niebieskiego, zasadowego barwnika o wzorze 30 i czerwonego barwnika reaktywnego o wzorze 31, rozrabia się z 40 częściami środka pomocniczego, opisanego w przykładzie I. Następnie dodaje się 620 części wrzącej wody i na koniec 300 części alginianu (25 : 1000), jako zagęstnika.

Kąpielą tą napawa się w temperaturze 50°C tkaninę, której podstawę stanowi wełna, a wątek — włókna poliakrylonitrylowe (lub odwrotnie) i następnie bez pośredniego suszenia tkaninę paruje się w ciągu 10 minut w temperaturze 100°C. Po tym obrabia się ją w ciągu jednej minuty we wrzącej wodnej kąpeli, zawierającej w litrze 2 ml 85%-go kwasu mrówkowego i 0,5 g produktu przyłączenia 35 moli tlenu etylenu do 1 mola alkoholu oktadecylowego. Na koniec przemywa się kąpielą, zawierającą w litrze 1 g produktu przyłączenia 9 moli tlenu etylenu do 1 mola nonylofenolu, w ciągu około 15 minut w temperaturze 60°C.

W tkaninie, w ten sposób obrabianej część wełniana zabarwiona jest na czerwono, a część poliakrylonitrylowa — na niebiesko. Bez zastosowania środka pomocniczego część wełniana zostaje wyraźnie słabiej zabarwiona.

Zamiast czerwonego barwnika reaktywnego można także stosować kompleks 1:1 chromu z barwnikiem o wzorze 32, przy czym część wełniana zabarwia się na pomarańczowo.

**Przykład XVI.** Przez rozrobienie 20 części barwnika o wzorze 33 z 200 częściami środka pomocniczego, opisanego w przykładzie I i dodanie 780 części wrzącej wody przygotowuje się kąpiel napawarkową. Kąpielą tą napawa się tkaninę z włókien poliamidowych, następnie suszy ją w temperaturze 80—100°C, po czym w ciągu 30 sekund podaje obróbce gorącym powietrzem w temperaturze 180—210°C. Po tym tkaninę obrabia się w ciągu około jednej minuty we wrzącej wodnej kąpeli zawierającej w litrze 2 części 85%-go kwasu mrówkowego i 0,5 części produktu przyłączenia 35 moli tlenu etylenu z 1 molem alkoholu oktadecylowego. W końcu płucze się na gorąco i na zimno. Otrzymane w ten sposób niebieskie wybarwienie jest o wiele silniejsze od odpowiedniego wybarwienia, przy otrzymaniu którego zastosowano zamiast środka pomocniczego, według wynalazku środek

pomocniczy dotychczas stosowany w procesach barwienia.

Zamiast podanego powyżej barwnika antrachinonowego można także stosować szaro-barwiący kompleks 1:2 chromu z barwnikiem o wzorze 34.

Według danych z tego przykładu można zarówno barwić włókna poliamidowe z E-kaprolaktamu, jak i włókna z kwasu adypinowego i heksametylenodwuaminy.

Przykład XVII. W sposobie według przykładów 1 — 5 i 7, 10, 11 można stosować także środki pomocnicze podane w poniższej tabeli. W kolumnie I podano sposób wytwarzania środka pomocniczego, a w kolumnie II podano produkty służące do tworzenia koazerwatów w wodzie za pomocą chloru sodowego lub kwasu octowego w temperaturze 20°C.

| Lp. | I. Wytwarzanie środka pomocniczego                                                                                                                                                                         | II. Koazerwat tworzy się przy rozpuszczeniu 4 g produktu w |
|-----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| 1.  | Produkt reakcji 1 mola technicznego kwasu tłuszczowego kokosowego z 1,05 molem dwuetanoloaminy w obecności 1 g kwasu p-toluenosulfonowego, przy wydzielaniu się 1 mola wody w temperaturze 160—165°C.      | 50 ml wody + 50 ml nasyconego roztworu chlorku sodowego    |
| 2.  | Produkt przyłączenia 4 moli tlenu etylenu do 1 mola dwuetanoloamidu kwasu tłuszczowego kokosowego (produkt nr 1)                                                                                           | 60 ml wody + 35—40 ml nasyconego roztworu NaCl             |
| 3.  | Produkt przyłączenia 2 moli tlenu etylenu do 1 mola dwuetanoloamidu kwasu tłuszczowego kokosowego (produkt nr 1) poddaje się reakcji w ciągu 1 godziny w temperaturze 140—150°C z 1,1 mola dwuetanoloaminy | 100 ml wody + 2 ml 10%-go kwasu octowego                   |
| 4.  | Jak w p. 3, lecz z 4 moli tlenu etylenu                                                                                                                                                                    | 100 ml wody + 2 ml 10%-go roztworu NaCl                    |
| 5.  | Jak w p. 3, lecz z 6 moli tlenu etylenu.                                                                                                                                                                   | 92 ml wody + 8 ml 10%-go roztworu NaCl                     |
| 6.  | Jak w p. 3, lecz z 9 moli tlenu etylenu.                                                                                                                                                                   | 75 ml wody + 22—25 ml 10%-go roztworu NaCl                 |

| Lp. | I. Wytwarzanie środka pomocniczego                                                                                                                                                                                                                                              | II. Koazerwat tworzy się przy rozpuszczeniu 4 g produktu w                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
|-----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 7.  | Jak w p. 3, lecz z 12 moli tlenu etylenu.                                                                                                                                                                                                                                       | 60 ml wody + 40 ml nasyconego roztworu NaCl                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| 8.  | Do 1 mola (429 g) produktu otrzymanego według przykładu I (bez dodawania kwasu octowego) przyłącza się 8 moli tlenu etylenu.                                                                                                                                                    | 100 ml nasyconego roztworu NaCl                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| 9.  | Produkt przyłączenia 8 moli tlenu etylenu do 1 mola technicznego dwuetanoloamidu kwasu oleinowego (otrzymanego analogicznie do nr 1 z kwasu oleinowego i dwuetanoloaminy)                                                                                                       | 100 ml nasyconego roztworu NaCl                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| 10. | Produkt przyłączenia 8 moli tlenu etylenu do 1 mola technicznego dwuetanoloamidu kwasu oleinowego (nr 9) poddaje się reakcji w ciągu 1—2 godzin w temperaturze 140—150°C z 1,1 mola dwuetanoloaminy                                                                             | Z nr 10 i 11 można otrzymać koazerwat w następujący sposób: 4 g produktu rozpuszcza się razem z 1 g kompleksu 1:2 chromowego barwnika azowego, wolnego od kwaśnych grup powodujących rozpuszczalność w wodzie, w 65 ml wody i dodaje do roztworu 30 ml 2,5% alginianu jako zagęstnika. Przy nr 10 rozpoznaje się pod mikroskopem koazerwat, zawierający rozpuszczony barwnik. Przy nr 11 trzeba dodać jeszcze 0,5—1 ml 40%-go kwasu octowego |
| 11. | Produkt przyłączenia 10 moli tlenu etylenu do 1 mola estru dwuhydroksyetyloaminoetylu kwasu tłuszczowego kokosowego (1 mol kwasu kokosowego zestrifikowany z 1 molem trójetanoloaminy poddaje się reakcji w ciągu 1 godziny w temperaturze 140—150°C z 1,1 mola dwuetanoloaminy |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| 12. | Produkt przyłączenia 6 moli tlenu etylenu do 1 mola estru jednoglicerynowego kwasu tłuszczowego kokosowego                                                                                                                                                                      | 10 ml wody + 85—90 ml nasyconego roztworu NaCl                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |

| Lp. | I. Wytwarzanie środka pomocniczego                                                                                                                                   |                                                                            |
|-----|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| 13. | Produkt przyłączenia 6 moli tlenku etylenu do 1 mola 3,5,5-trójmetyloheksanolu                                                                                       | 45 ml wody + 45 — 50 ml nasyconego roztworu NaCl                           |
| 14. | Produkt przyłączenia 6 moli tlenku etylenu do 1 mola alkoholu laurynowego poddaje się rekacji w ciągu 1 godziny w temperaturze 140—150°C z 1,1 mola dwu-etanoloaminy | 65 ml wody + 35 ml nasyconego roztworu NaCl                                |
| 15. | Produkt przyłączenia 8 moli tlenku etylenu do 1 mola p-oktylofenolu o wzorze 34                                                                                      | 70 ml wody + 25 ml nasyconego roztworu NaCl                                |
| 16. | Produkt przyłączenia 4 moli tlenku etylenu do 1 mola n-dodecyloaminy                                                                                                 | 80 ml wody + 20 ml nasyconego roztworu NaCl                                |
| 17. | Produkt przyłączenia 8—10 moli tlenku etylenu do 1 mola trzeciorzędowego dodecylomerkaptanu                                                                          | 65 ml wody + 35 ml nasyconego roztworu NaCl                                |
| 18. | Produkt przyłączenia 9 moli tlenku etylenu do 1 mola dwu-etanoloaminy miesza się na zimno z 1,1 mola dwu-etanoloaminy                                                | (Po dłuższym stanie produktu:) 70 ml wody + 30 ml nasyconego roztworu NaCl |

Przykład XVIII. Wełnę barwi się według sposobu z przykładu I, barwnikami, których strukturę podano w kolumnie I tablicy A, uzyskuje się odcień barwy podany w kolumnie II.

Przykład XIX. Kąpielą przygotowaną według sposobu podanego w przykładzie I, zawierającą zamiast barwnika metalokompleksowego, kompleks 1:2 kobaltu z barwnikiem o wzorze 36 w subtelnej zawieszinie, nasycza się w napawarce tkaninę poliamidową z kwasu aminoundekanokarboksylowego i jak opisano w przykładzie I poddaje działaniu pary i wykańcza. Otrzymuje się ciemno-zielone zabarwienie.

Przykład XX. 40 części leukoestru kwasu siarkowego (sól sodowa) 5-jednobromindyga o wzorze 37 rozrabia się z 40 częściami środka pomocniczego, opisanego w przykładzie I, i całość rozpuszcza się w 600 częściach gorącej wody. Do tego dodaje się 300 części alginianu jako zagęstnika (25:1000) i 20 części azotynu sodowego. W celu uzyskania koazerwatu dodaje się powoli kwas octowy. Kąpielą tą impregnuje się w napawarce tkaninę wełnianą,

po czym w ciągu 10 minut poddaje się parowaniu, a następnie w temperaturze 80 °C rozwija ją w ciągu 10 minut w kąpieli, zawierającej 20 części 98%-ego kwasu siarkowego. Płucze się dokładnie na gorąco i zimno, a następnie suszy. Wełna jest równomiernie, dobrze na wskroś wybarwiona w odcieniu niebieskim.

Jeżeli zamiast leukoestru kwasu siarkowego barwnika niebieskiego o wyżej podanym wzorze, stosować leukoester barwnika różowo-czerwonego o wzorze 38 lub leukoester barwnika zielonego o wzorze 39, to otrzymuje się również równomierne wybarwienie.

Przykład XXI. Niewypraną, luzną, 60'-Kap wełnę potną impregnuje się w napawarce o dwóch poziomych walcach kąpielą zawierającą koazerwat, składającą się z 645 części wody, 40 części środka pomocniczego, opisanego na końcu przykładu I, 300 części alginianu jako zagęstnika (25:1000) i 15 części kompleksu 1:2 chromu z barwnikiem o wzorze 40. Po wyciśnięciu do zawartości wilgoci 100%, wełnę zawiązuje się w gazę i w ciągu 15 minut poddaje obróbce w nasyconej parze wodnej. Następnie pierze się ją w znanej pralni rędowej — lewiancie. W pierwszej kąpieli, zawierającej w 1000 częściach wody 0,5 części środka pomocniczego o składzie wyżej podanym, której temperatura wynosi 60 °C, wełna przebywa 1—2 minut, w drugiej i trzeciej kąpieli o temperaturze 50 °C wełna przebywa po 1—2 minut, a w czwartej kąpieli, stanowiącej wodę o temperaturze 40 °C, do której korzystnie jest dodać na 1000 części 2 części 85%-ego kwasu mrówkowego, wełna przebywa 1—2 minut. Otrzymuje się wełnę wybarwioną równomiernie na kolor szkarłatny o tylko nieznacznej zawartości tłuszczu.

Przykład XXII. Niewypraną tkaninę wełnianą ze zgrzebnej przędzy wełnianej o zawartości tłuszczu 6%, impregnuje się w napawarce kąpielą składającą się z 640 części wody, 40 części środka pomocniczego, opisanego na końcu przykładu I, 300 części alginianu i 20 części barwnika o wzorze 41 i wyciska do zawartości wilgoci o 65%. Następnie tkaninę zwija się i zwój obraca w przestrzeni parowej urządzenia do napawania i nawijania w temperaturze termometru wilgotnego 92 °C w ciągu 2 godzin. Po tym, w stanie rozłożonym tkaninę oziębia się, następnie pierze w pralni w ciągu 30 minut, w temperaturze 60 °C w kąpieli farbiarskiej zawierającej w 1000 częściach 0,5 części środka pomocniczego, opisanego w przykładzie I. Po wypłukaniu zimną wodą można jeszcze tkaninę zakwasić w kąpieli zawierającej w 1000 części wody 2 części 85%-go kwasu mrówkowego. Tkanina jest równomiernie wybarwiona w odcieniu czysto czerwonym. Zawartość tłuszczu wynosi w niej jeszcze około 0,4%.

Przykład XXIII. 25 części barwnika o wzorze 42 rozrabia się z 40 częściami środka pomocniczego, opisanego w przykładzie I i 8 częściami alginianu sodowego, zadaje 500 częściami wrzącej wody i na krótki okres czasu odstawia do spęcznienia i do zagęstnienia. Jeżeli po tym okresie czasu jeszcze nie powstanie koazerwat, to dodaje się 5—10 części 40%-ego kwasu octowego, 25 części subtelnie zdys-

pergowanego barwnika o wzorze 43 rozprasza się w trakcie mieszania w 400 częściach wody. Dyspersją barwnika antrachinonowego dodaje się mieszając do kąpeli barwnika azowego.

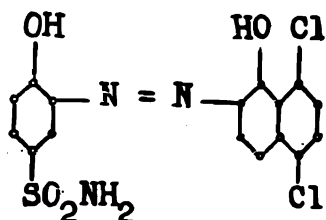
Wełnę czesankową, składającą się z równych części wełny i poliestru zadrukowuje się w ten sposób otrzymaną farbą drukarską w aparacie do drukowania drukiem bezpośrednim pasmami o 50% pokrycia i następnie w ciągu 45 minut pod ciśnieniem  $\frac{1}{2}$  atmosfery nadciśnienia podaje się działaniu pary i jak zwykle wykańcza. Otrzymany w ten sposób różowo zabarwiony druk bezpośredni ma odcień żywszy i wyraźnie mocniejszy niż w ten sam sposób otrzymany druk bezpośredni, ale bez dodatku środka pomocniczego.

#### Zastrzeżenia patentowe

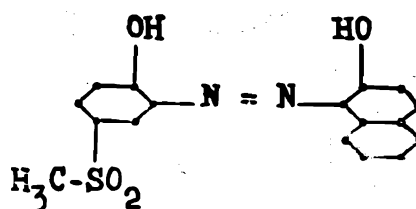
1. Sposób barwienia lub drukowania barwnikami do wełny włókien zawierających azot, zwłaszcza wełny zmieszanej ewentualnie z innymi włóknami, przez wprowadzenie na materiał włóknisty wodnej kąpeli lub pasty zawierającej barwnik oraz środek zagęszczający, i następującą po tym obróbkę cieplną na wilgotno bez suszenia pośredniego, **znamienny tym**, że stosuje się kąpiel lub pastę, która oprócz barwnika i środka zagęszczającego, najkorzystniej alginianu, zawiera środek pomocniczy tworzący koazerwat, przy czym stosunek ilościowy środka pomocniczego do wody czystej lub zawierającej dodatki dobiera się tak, iż powstaje układ o ograniczonej rozpuszczalności (koazerwacja), w którym faza bogatsza w środek pomocniczy stanowi co najmniej 20% objętościowych wodnej kąpeli lub pasty.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ką-

piel lub pastę wprowadza się na materiał włóknisty w sposób ciągły.

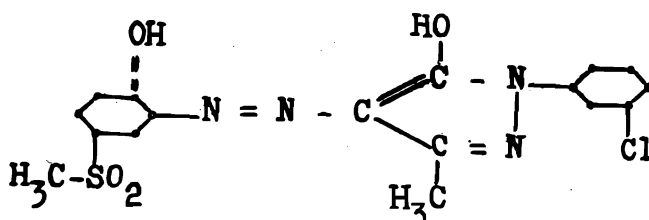
3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, **znamienny tym**, że stosunek ilościowy wody do środka pomocniczego i ewentualnie dodatków dobiera się tak, aby kąpiel lub pasta stanowiła układ dwufazowy dający się shomogenizować.
4. Sposób według zastrz. 1 — 3, **znamienny tym**, że jako środek pomocniczy stosuje się produkty reakcji wysokocząsteczkowych kwasów tłuszczowych z hydroksyalkilaminami.
5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że jako środek pomocniczy stosuje się produkty otrzymane w wyniku reakcji wysokocząsteczkowych kwasów tłuszczowych z hydroksyalkilaminami w stosunku molowym 1:2.
6. Sposób według zastrz. 4 i 5, **znamienny tym**, że jako środek pomocniczy stosuje się produkty reakcji kwasu tłuszczowego kokosowego.
7. Sposób według zastrz. 4 — 6, **znamienny tym**, że jako środek pomocniczy stosuje się produkty reakcji trójetanoloamin lub korzystnie dwuetanoloamin.
8. Sposób według zastrz. 1 — 7, **znamienny tym**, że po wprowadzeniu wodnej kąpeli lub pasty na materiał, barwnik utrwala się za pomocą parowania.
9. Sposób według zastrz. 1 — 8, **znamienny tym**, że stosuje się pastę do drukowania, którą drukuje się wełnę czesankową drukiem bezpośrednim lub na maszynach drukarskich do druku bezpośredniego, zaopatrzonych w walce pełne.
10. Odmiana sposobu według zastrz. 1 — 5, **znamienna tym**, że jako środek pomocniczy stosuje się produkty reakcji wysokocząsteczkowych kwasów tłuszczowych z hydroksyalkilaminami i z tlenkiem etylenu.



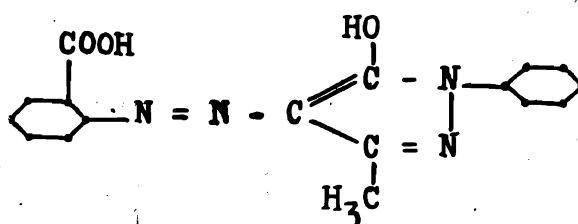
WZÓR 1



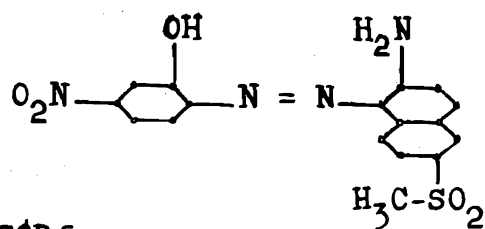
WZÓR 3



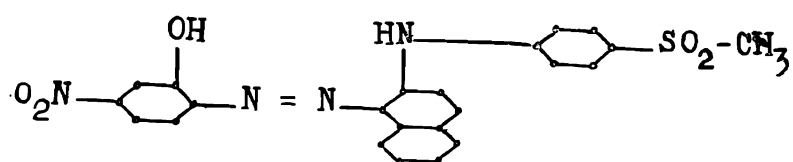
WZÓR 2



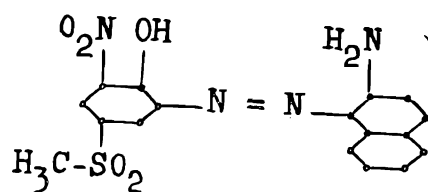
WZÓR 4



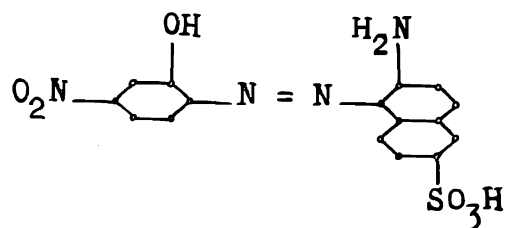
WZOR 5



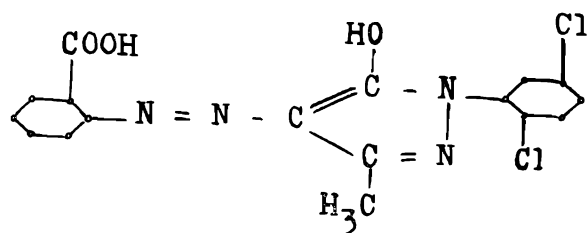
WZOR 6



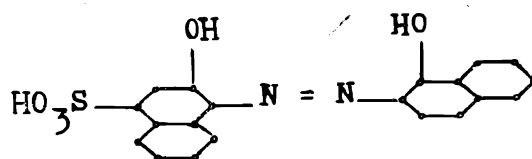
WZOR 7



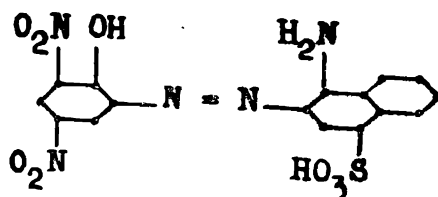
WZOR 8



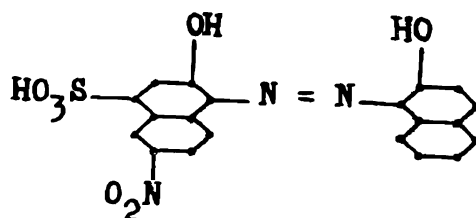
WZOR 9



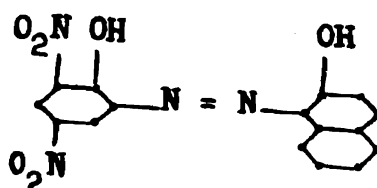
WZÓR 10



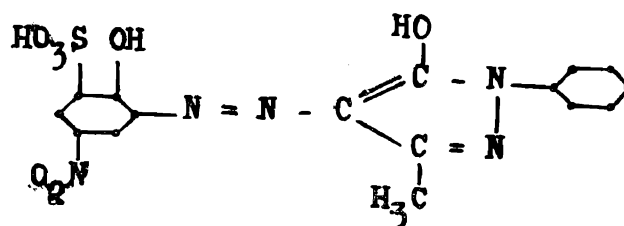
WZÓR 11



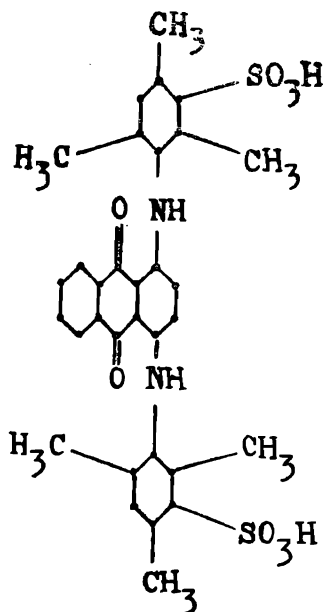
WZÓR 12



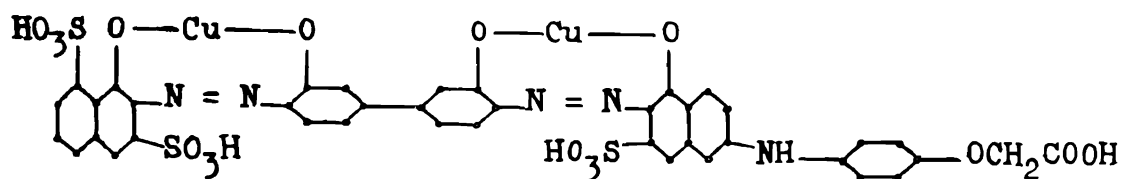
WZÓR 13



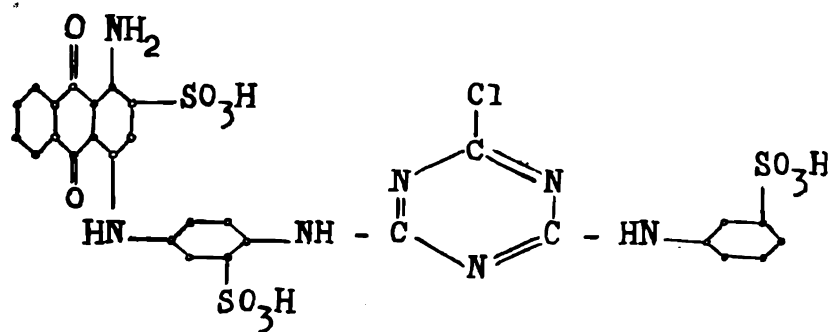
WZÓR 14



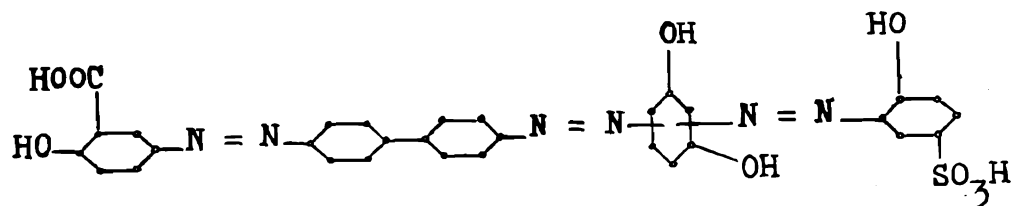
WZOR 15



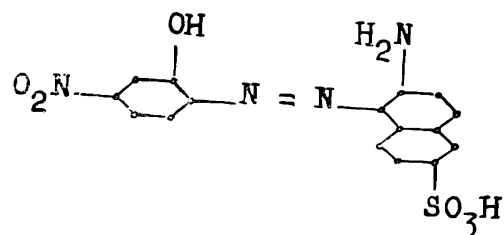
WZOR 16



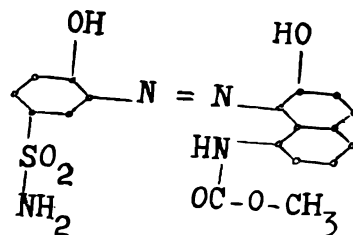
WZOR 17



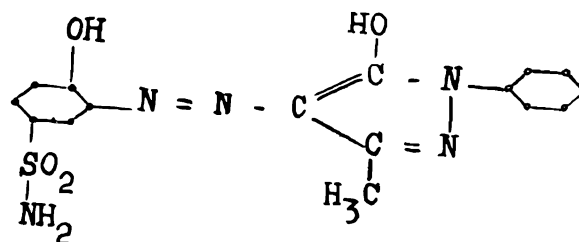
WZOR 18



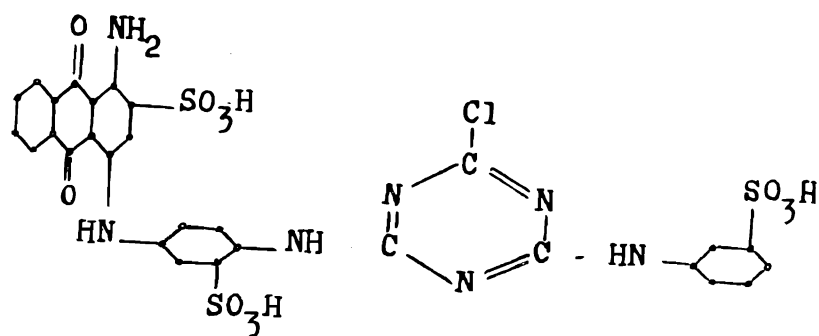
WZOR 19



WZOR 20

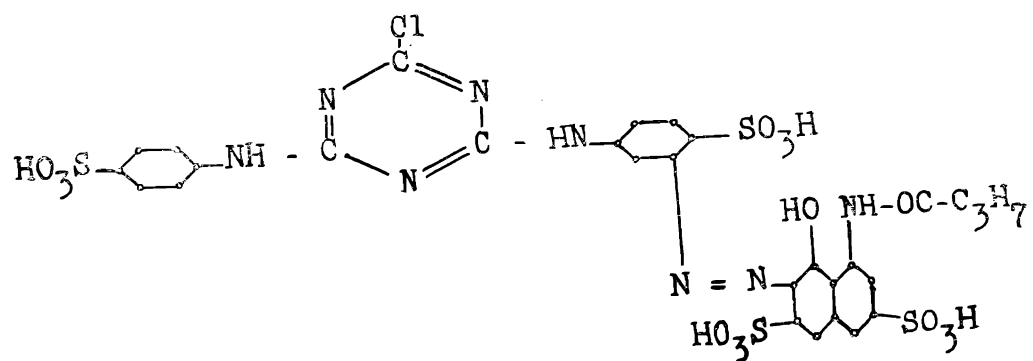


WZOR 21

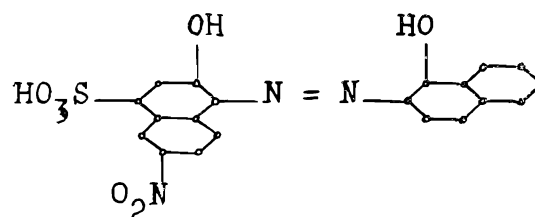


WZOR 22

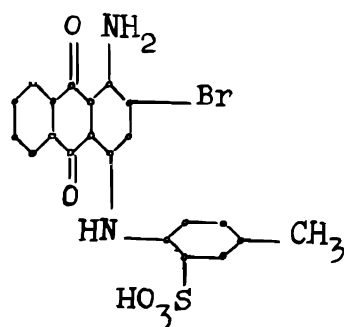
49329



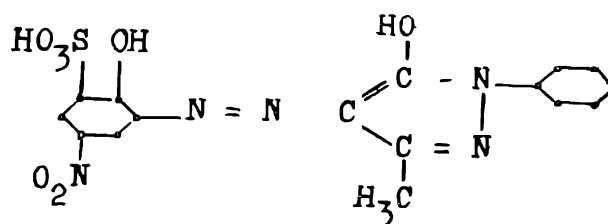
WZOR 23



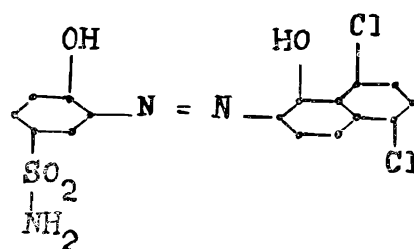
WZOR 24



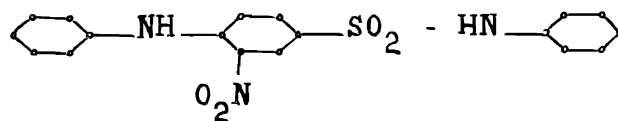
WZOR 25



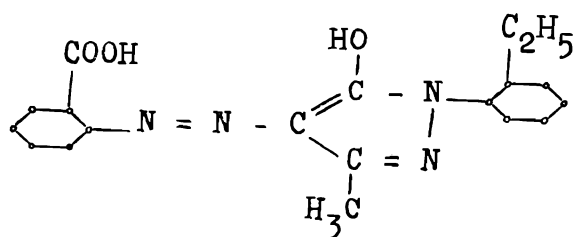
WZOR 26



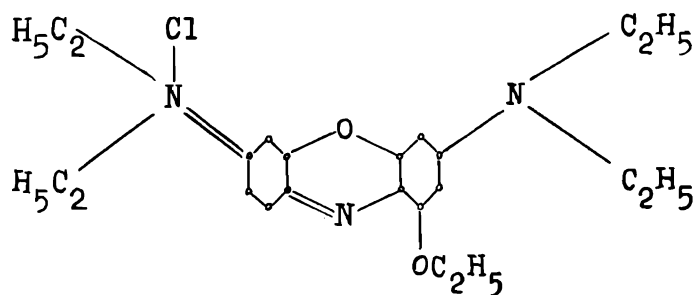
WZOR 27



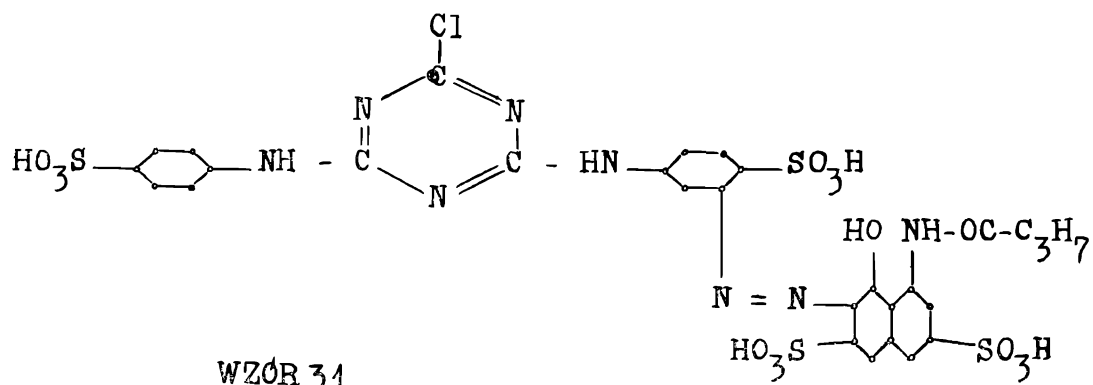
WZOR 28



WZOR 29

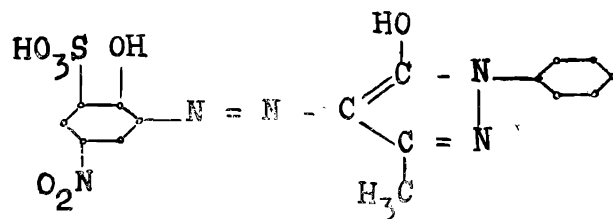


WZOR 30

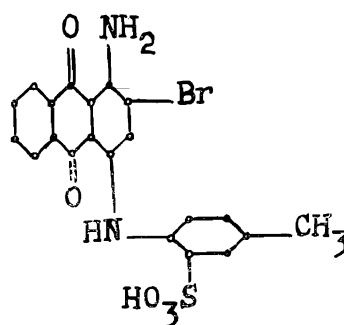


WZOR 31

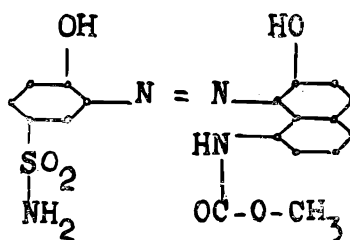
49329



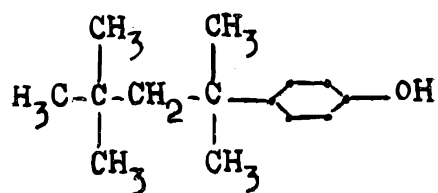
WZÓR 32



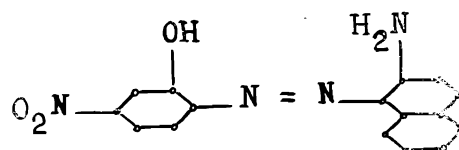
WZÓR 33



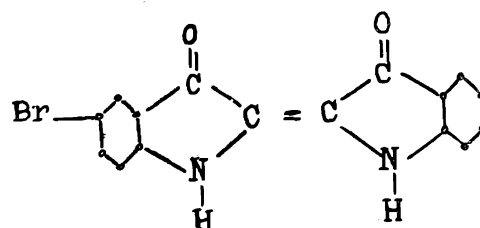
WZÓR 34



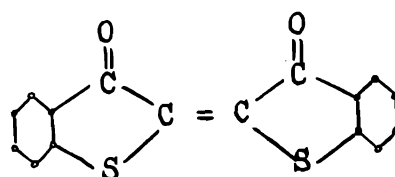
WZÓR 35



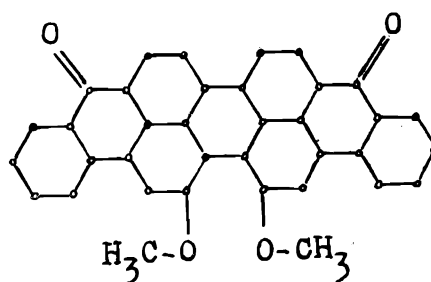
WZOR 36



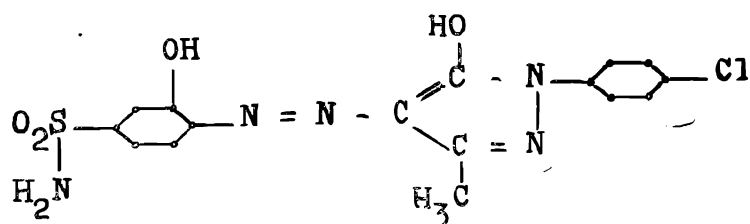
WZOR 37



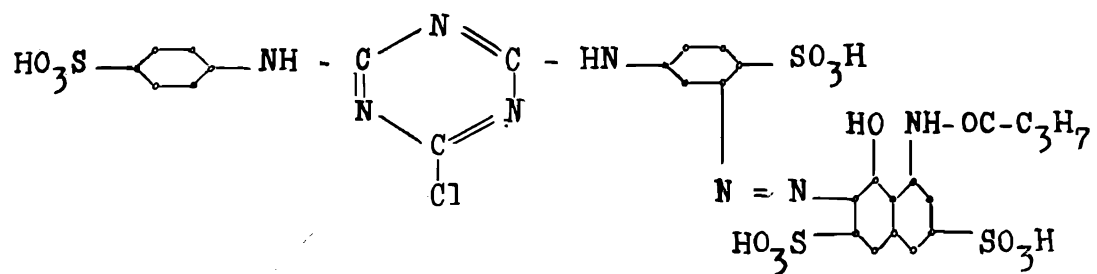
WZOR 38



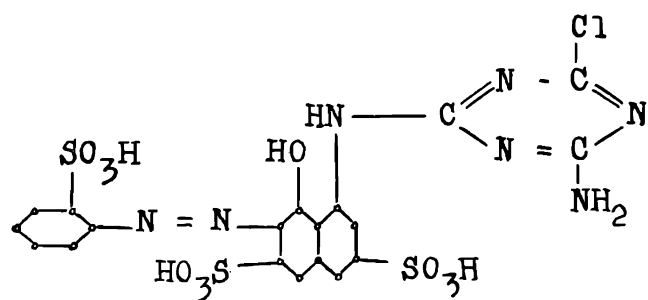
WZOR 39



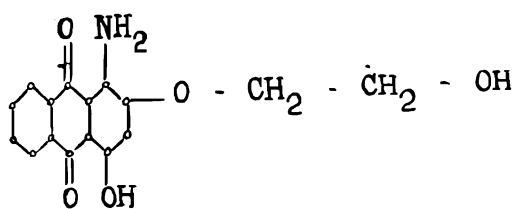
WZOR 40



WZÓR 41

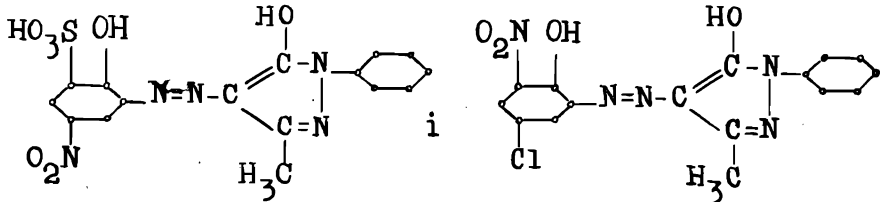
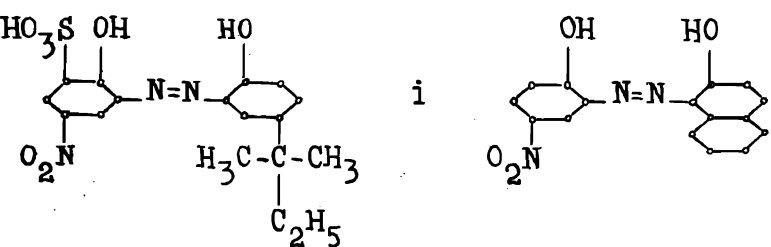
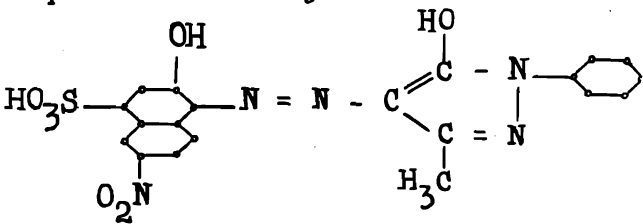
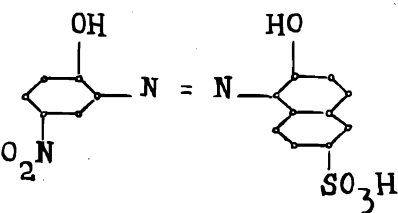


WZÓR 42



WZÓR 43

|   | I. Budowa barwnika | Odcień<br>II. barwy |
|---|--------------------|---------------------|
| 1 |                    | żółty               |
| 2 |                    | rubinowy            |
| 3 |                    | czerwony            |
| 4 |                    | czerwony            |
| 5 |                    | czerwony            |

|   | I. Budowa barwnika                                                                                                                                             | Odcień<br>II. barwy  |
|---|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|
| 6 | <p>Barwniki, które tworzą z chromem asymetryczny kompleks chromowy 1:2</p>   | czerwony             |
| 7 | <p>Barwniki, które tworzą z chromem asymetryczny kompleks chromowy 1:2</p>  | brązowy              |
| 8 | <p>Barwnik, który tworzy z kobaltem kompleks kobaltowy 1:2</p>              | żółto-<br>brązowy    |
| 9 | <p>Barwnik, który tworzy z kobaltem kompleks kobaltowy 1:2</p>              | czerwono-<br>brązowy |

|    | I. Budowa barwnika                                             | Odcień<br>II. barwy |
|----|----------------------------------------------------------------|---------------------|
| 10 | <p>Barwnik, który tworzy z chromem kompleks chromowy 1:2</p>   | niebieski           |
| 11 | <p>Barwnik, który tworzy z kobaltem kompleks kobaltowy 1:2</p> | żółty               |
| 12 |                                                                | żółty               |
| 13 |                                                                | czerwony            |
| 14 |                                                                | pomarań-<br>czowy   |

|    | I. Budowa barwnika                      | Odcień<br>II barwy      |
|----|-----------------------------------------|-------------------------|
| 15 |                                         | czerwony                |
| 16 |                                         | żółty                   |
| 17 |                                         | pomarań-<br>czowy       |
| 18 |                                         | niebieski               |
| 19 | Kwas miedziwoftalocyjaninotrójsulfonowy | turkusowo-<br>niebieski |