



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr ———

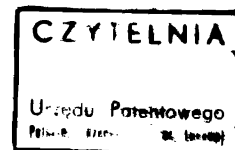
Int. Cl.⁴ D06B 1/00
D06P 5/02

Zgłoszono: 85 05 27 (P. 262662)

Pierwszeństwo: 84 06 07 Czechosłowacja

Zgłoszenie ogłoszono: 86 02 25

Opis patentowy opublikowano: 89 01 31



Twórca wynalazku: ———

Uprawniony z patentu tymczasowego: Výzkumny ústav textilního zušlechtování,
Dvůr Králové n/Labą (Czechosłowacja)

Sposób wykończania i prania wybarwień i nadruków na materiałach włókienniczych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wykończania i prania wybarwień i/lub nadruków na materiałach włókienniczych, zawierających włókna celulozowe, za pomocą kationowo czynnych polielektrolitów rozpuszczalnych w wodzie, w celu zwiększenia barwliwości włókien celulozowych, w celu zwiększenia trwałości wybarwienia i w celu wykończenia barwienia reaktywnymi barwnikami.

Dotychczas w znanych środkach do zwiększania barwliwości włókien celulozowych wykorzystywano stosowanie wywodzących się z trzeciorzędowych amin i epichlorohydryny czwartorzędowych związków amoniowych, wykazujących reaktywną grupę o wzorze 5 lub 4.

Silniejsze działania wykazują te czwartorzędowe związki amoniowe, wywodzące się z heterocyklicznych związków o dwóch atomach azotu, które zawierają dwie grupy reaktywne. Dwie grupy reaktywne mogą w zwiększonym stopniu wiązać się z włóknami celulozowymi i równocześnie sieciować łańcuchy celulozowe. Są to związki amoniowe objęte ogólnym wzorem 1, w którym Y oznacza grupę o wzorze 4 lub 5, r oznacza liczbę całkowitą 1, 2 lub 3, k oznacza liczbę całkowitą 1 lub 2 X oznacza anionową resztę mocnego kwasu nieorganicznego lub organicznego, a M oznacza heterocykliczny rodnik, wywodzący się ze związku heterocyklicznego, zawierającego dwa atomy azotu. Związki te można również stosować do zwiększania trwałości wybarwień barwnikami bezpośrednimi. Ich działanie na wybarwienie innymi barwnikami anionowymi jest tylko mierne. Wywierają one zatem mały wpływ na wybarwienia za pomocą barwników reaktywnych.

Po barwieniu lub nadrukowaniu konieczne jest usunięcie z materiałów włókienniczych barwnika niedostatecznie utrwalonego na włóknach i sorbowanego środka pomocniczego. Ponadto w przypadku niektórych klas barwników należy jeszcze następnie zmniejszyć wymywalność barwnika, np. drogą tworzenia kompleksu barwnik + związek wielocząsteczkowy o ładunku przeciwnym co do znaku niż ładunku cząsteczki barwnika.

Pranie materiałów włókienniczych w procesie wykończania, stanowi proces długotrwały, który jest bardzo wymagający, odnośnie zużycia wody technologicznej i energii. Pranie to zwłaszcza w przypadku barwienia i nadrukowania materiałów celulozowych za pomocą barwników reaktywnych jest ważne i skomplikowane. W przypadku barwienia tą klasą barwników, jak

wiadomo, z włóknami celulozowymi reaguje tylko część barwnika. Dość duża część tego barwnika hydrolizuje i musi być usuwana. Trwałość wybarwienia i druku jest zależna od stopnia doskonałości wymycia zhydrolizowanego barwnika.

Rozwiązania problemu wymycia barwników reaktywnych poszukuje się w wielu kierunkach. Przede wszystkim szuka się takich reaktywnych układów i składów tych barwników, które na włóknach utrwałyby się z możliwie wysoką wydajnością tak, żeby podczas prania trzeba było usuwać możliwie najmniejszą część barwnika.

Innym kierunkiem, który staje się ważny już podczas doboru składu barwnika, jest ten w którym zhydrolizowany barwnik ma być możliwie łatwo wymywalny. Dłasse możliwości występują w przypadku wyboru sposobu prania, i to zarówno z punktu widzenia technologii jak i urządzenia maszynowego.

Interesującą technologią jest stosowanie zawieszin sorbentowych. Ich wykorzystanie jest jednak powstrzymywane przez dość wysoką cenę, a jeszcze nie udało się tak rozwiązać konstrukcję urządzenia maszynowego, by właściwości sorbentów można było całkowicie spożytkować.

Często stosuje się również różne środki kationowo czynne, które wprowadza się pod koniec prania i których celem jest zablokowanie resztek nie wypłukanego barwnika. Ten sposób jest spośród wszystkich uprzednio wspomnianych możliwości najmniej godnym polecenia, gdyż w przypadku większości barwników dochodzi do obniżenia odporności na światło.

Wyraźne oddziaływanie w przypadku usuwania zhydrolizowanych części barwników reaktywnych z włókien celulozowych po barwieniu lub nadrukowaniu i w przypadku polepszenia trwałości wybarwień innymi barwnikami anionowymi, korzystnie barwnikami bezpośrednimi, stwierdzono w przypadku stosowania sposobu według wynalazku, polegającego na tym, że wybarwiony i/lub nadrukowany materiał włókienniczy poddaje się w temperaturze 10-100°C działaniu roztworów wodnych, które zawierają 0,1-50 g/litr rozpuszczalnych w wodzie, kationowo czynnych polielektrolitów, wykazujących strukturalną grupę o ogólnym wzorze 2, w którym r oznacza liczbę całkowitą 1,2 lub 3, k oznacza liczbę całkowitą 1 lub 2, n oznacza liczbę całkowitą 2-10, X oznacza anionową resztę mocnego kwasu nieorganicznego lub organicznego, s oznacza liczbę całkowitą 1, 2, 3, lub 4, M oznacza heterocykliczny rodnik o wzorze 6, 7, 8, 9, lub 10, a R oznacza atom wodoru lub rodnik alkilowy o 1-4 atomach węgla. Te nowe polielektrolity można wytwarzać sposobem, polegającym na tym, że 1 mol związku o ogólnym wzorze 1, w którym Y oznacza grupę o wzorze 4 lub 5, k oznacza liczbę całkowitą 1 lub 2, X oznacza anionową resztę mocnego kwasu nieorganicznego lub organicznego, M oznacza heterocykliczny rodnik o wzorze 6, 7, 8, 9 lub 10, a R oznacza atom wodoru lub rodnik alkilowy o 1-4 atomach węgla, poddaje się reakcji w temperaturze 10-100°C z 0,1-2 moli wielofunkcyjnej aminy o ogólnym wzorze 3, w którym n oznacza liczbę całkowitą 2 - 10, s oznacza liczbę całkowitą 1, 2, 3 lub 4, a R oznacza atom wodoru lub rodnik alkilowy o 1-4 atomach węgla, otrzymując kationowo czynny polielektrolit rozpuszczalny w wodzie.

Szczególnie odpowiednie właściwości mają związki otrzymane na drodze reakcji substancji o wzorach 1 i 3 w stosunku molowym od 1:0,5 do 1:1.

Jako wielofunkcyjne aminy o ogólnym wzorze 3 można korzystnie stosować substancje łatwo dostępne, które wykorzystuje się w chemii żywic epoksydowych i w przypadku wytwarzania związków kompleksotwórczych. Takimi aminami są np.: etylenodwuamina, dwuetylenotrójamina i trójetylenoczeroamina.

Otrzymywanie związków o ogólnym wzorze 1 jest już opisane i chronione patentem. Zwykle sporządza się najpierw sól mocnego kwasu i związku heterocyklicznego o dwóch atomach azotu, po czym wodny roztwór tej soli czwartorzęduje się za pomocą epichlorohydryny tak, żeby na 1 mol tej soli przypadały 2 mole epichlorohydryny. Po zakończeniu czwartorzędowania może nastąpić sposób poprzednio omówiony, przy czym można stopniowo dodawać wielofunkcyjną aminę o ogólnym wzorze 3 lub jej roztwór wodny. Reakcja ta jest egzotermiczna i zachodzi w temperaturze 10-100°C, korzystnie w temperaturze 40-60°C. Po zakończeniu tej reakcji produkt końcowy stosuje się bez dalszej obróbki. Stężenie tej substancji czynnej w mieszaninie określa się wedle wymagań manipulacyjnych w przypadku obróbki. Jako korzystne wydaje się stosowanie wodnych roztworów o stężeniu 40-60% nowej substancji czynnej. Produkty o wyższym stężeniu wykazują zbyt dużą lepkość, co utrudnia manipulacje podczas obróbki.

Ponieważ związki o ogólnym wzorze 1 sporządza się w postaci wodnych roztworów o zawartości 70-85% substancji czynnej, toteż dla dotrzymania wyżej wspomnianego warunku stężenia nowego związku w produkcie końcowym jest niezbędne w syntezie stosowanie wielofunkcyjnych amin o ogólnym wzorze 3 w postaci wodnych roztworów o stężeniu korzystnie 40-60%. Otrzymane w wyniku produkty reakcji są w przypadku zawartości 40-60% substancji czynnej lepkiemi cieczami o zabarwieniu żółto-brunatnym i o masie właściwej $1,3-1,5 \text{ g/cm}^3$, mieszającymi się z wodą w każdym stosunku.

Na pewne możliwości wykorzystania substratów i ich stosunków molowych podczas reakcji wskazuje podana tabela 1.

W tabeli 2 podano, jakim wzorom elementarnym jednostek strukturalnych odpowiadają nowe związki nr 1-6.

Wytworzone omówionym sposobem nowe związki wykazują cały szereg właściwości dających się zastosować w technologii uszlachetniania. W środowisku alkalicznym mogą one reagować z aloholowymi grupami-OH makrocząsteczki celulozy i tym samym powodować jej sieciowanie. Dzięki powstaniu łańcucha czwartorzędowych atomów azotu zwiększa się zdolność barwienia się anionowymi barwnikami tak wyraźnie, jak to ma miejsce w przypadku stosowania związków o ogólnym wzorze 1.

W porównaniu ze związkami o wzorze 1 związki stosowane w sposobie według wynalazku wykazują jednak wyraźnie silniejsze działanie stabilizujące barwniki anionowe, zwłaszcza barwniki bezpośrednie. Zupełnie nieoczekiwane i **wyjątkowe** jest jednakże działanie tych nowych substancji w procesach wykończania, następujących po barwieniu i nadrukowaniu barwnikami reaktywnymi.

Sposób wykończania i **prania** według wynalazku wyróżnia się intensywnym działaniem piorącym, nadaje się do stosowania w posiadanych urządzeniach maszynowych bez żadnej ich adaptacji i w żadnym razie nie obniża światłotrwałości wybarwień i nadruków. Stosowanie kationowo czynnych polielektrolitów oznacza zatem wydadne skrócenie procesu prania. W wodnych roztworach kationowo czynnych polielektrolitów dochodzi do intensywnej desorpcji barwnika i do utworzenia kompleksowego związku między barwnikami a nowym polielektrolitem. Ten kompleks nie ma powinowactwa do włókien celulozowych i na nich się nie sorbuje.

W przypadku nadruków i materiałów włókienniczych, w których białe lub jasne tło przylega do tła ciemnego, podczas prania unika się w ten sposób przenikania wymytego barwnika na włókno tła białego. Sposób ten można wykorzystać nie tylko w technologii fabrycznej, lecz również w domowym pralnictwie wyrobów tekstylnych o niskiej odporności na pranie.

Sposób według wynalazku można wykorzystać także do uzdatniania wyrobów tekstylnych, w których doszło do plamienia nieutralowanym barwnikiem.

Zależnie od typu stosowanego urządzenia maszynowego dawka kationowo czynnego polielektrolitu w kąpeli wodnej wynosi 0,1-20 g/litr, zaś materiały włókiennicze w tej kąpeli pierze się w temperaturze 15-100°C w ciągu od 10 sekund do 60 minut. Działanie piorące zwiększa się wraz z temperaturą kąpeli, a najbardziej odpowiednią dla tego działania jest temperatura 80-100°C.

Skutek oddziaływania elektrolitów zawierających grupy o wzorze 4 i 5 na barwienie bezpośrednimi barwnikami jest inny niż na barwienie reaktywnymi barwnikami. Elektrolity te działają podobnie jak znane środki utrwalające, wywodzące się np. z dwucjanodwuamidu. Zwiększają one zatem trwałość wybarwienia, jednak w odróżnieniu od znanych związków nie zmniejszają one światłotrwałości.

W następstwie odpowiednich połączeń grup-NH i -OH nowe, kationowo czynne polielektrolity są w stanie wiązać kationy metali tak, że wybarwienia utrwalone tymi polielektrolitami można traktować wodnym roztworem soli odpowiedniego metalu. Dzięki temu zwiększa się jeszcze odporność na obróbkę moką i światłotrwałość. Jako odpowiednie można zalecać rozpuszczalne w wodzie sole Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} i Ni^{2+} . Wodne roztwory do tej obróbki zawierają 0,1-20 g kationu dwuwartościowego lub trójwartościowego w 1 litrze. Sole te można stosować równocześnie z kationowo czynnymi polielektrolitem lub następczo.

Podane niżej przykłady objaśniają bliżej sposób według wynalazku i jego zastosowanie do uszlachetnienia wyrobów włókienniczych.

Przykład I. Merceryzowaną przędzę bawełnianą, wybarwioną z 2% natężeniem barwy za pomocą bezpośredniego oranżu o nazwie Direct Orange C.I. 39, traktowano przy krotności kąpieli 1:20 w ciągu 10 minut w temperaturze 30°C w kąpieli, która zawierała w 1 litrze 1 g związku nr 1 z tablicy 1. Następnie przeprowadzono odwirowanie i suszenie. Wybarwienie to wykazało dobrą odporność na działanie wody, potu i na pranie w temperaturze 40°C.

Przykład II.Przędzę bawełnianą według przykładu I traktowano przy krotności kąpieli 1:20 w ciągu 30 minut w temperaturze 50°C w kąpieli, która w 1 litrze zawierała 5 g związku nr 1 z tabeli 1 i 2 g wodorotlenku sodowego. Po praniu i zobojętnieniu przędzę suszono. Wybarwienie wykazywało świetną odporność na działanie wody, potu i na pranie w temperaturze 95°C, zatem chodziło tu o wybarwienie z wyższym poziomem odporności niż w przypadku sposobu wykończenia według przykładu I.

Przykład III.Bawełnianą dzianinę szydełkową na motaku do barwienia poddano wstępnej obróbce na drodze zwykłego gotowania i bielenia. Następnie wyrób ten przy krotności kąpieli 1:20 w temperaturze 55°C w ciągu 50 minut traktowano w kąpieli o następującym składzie:

związek z tabeli 1	15 g/litr,
wodorotlenek sodowy	6 g/litr

Dzianinę tę po praniu barwiono według znanej technologii za pomocą reaktywnego błękitu o nazwie Reective Blue C.I.4. W porównaniu z barwieniem tradycyjnym barwnik w tych warunkach wykazał podwójną wydajność.

Przykład IV.Tkaninę z mieszanki włókien poliestrowych i celulozowych [67/33%] impregnowano w napawarce za pomocą kąpieli, która w litrze zawierała: 10 g zawieszynowego błękitu o nazwie Disperse Blue C.I. 73,3 g reaktywnego błękitu o nazwie Reective Blue C.I. 5 i 2 g alginianu sodowego.

Po suszeniu w temperaturze 100°C i po termozolowaniu w temperaturze 195°C w ciągu 50 sekund tkaninę impregnowano kąpielą, która w 1 litrze zawierała: 60 g związku nr 1 z tabeli 1, 20 g wodorotlenku sodowego.

Po przejściu przez napawarkę i wyżęciu do 70% tkaninę wobec stałego obracania przechowywano w ciągu 10 godzin w temperaturze pokojowej. W toku składowania zaszło całkowite utrwalenie barwnika reaktywnego i usieciowanie włókien celulozowych przez nowy związek, a tym samym nastąpiło polepszenie wykończenia przeciwnącego.

Przykład V.Tkaninę bawełnianą, nadrukowaną za pomocą sześciu farb drukarskich, które zawierały zagęstnik, alkalia, dodatek przeciwredukcyjny i następujące barwniki reaktywne: A/Reactive Yellow C.I. 3; B/Reactive Orange C.I. 5; C/Reactive Red C.I. 24; D/Reactive Blue C.I. 5; E/Reactive Green C.I. 8; F/Reactive Black C.I. 8, po utrwaleniu parowym uprano w pralnicy szerokościowej o 8 przedziałach, w których kolejno występowały następujące kąpiele:

- 1.zimna woda
- 2.ciepła woda o temperaturze 50°C
- 3., 4 i 5.kąpiel o temperaturze 90°C, zawierająca w 1 litrze 2 g kationowo czynnego polielektrolitu nr 1 z tablicy 1,
- 6.ciepła woda o temperaturze 80°C
- 7.ciepła woda o temperaturze 50°C
- 8.zimna woda.

Po przejściu tkaniny przez pralnicę z prędkością 70 m/minutę uzyskano całkowite wymycie nieutrwalonego barwnika, a nadruk wykazał odporność na działanie wody i na pranie. Światłotrwałość nie została zmniejszona.

Przykład VI.Przędzę bawełnianą, nawiniętą na cewkach krzyżowych, barwiono w farbiarce w znany sposób za pomocą barwników o następujących nazwach:

Reactive Orange C.I. 4	2,0%
Reactive Red C.I. 2	3,5%
Reactive Blue C.I. 4	0,2%

Po barwieniu przędzę przemywano w ciągu 5 minut zimną wodą, po czym w ciągu dalszych 5 minut ciepłą wodą o temperaturze 50°C. Następnie przędzę traktowano w temperaturze 90°C w ciągu 10 minut w wodnej kąpieli, która w 1 litrze zawierała 2 g kationowo czynnego polielektrolitu nr 2 z tablicy 1. Dalej następowało pranie za pomocą ciepłej wody o temperaturze 50°C w ciągu 5 minut i krótkotrwałe płukanie zimną wodą. Odporności na pranie tego bardzo intensywnego wybarwienia wyniosły 4-5/4-5/4-5, podczas gdy tradycyjnie wykończone wybarwienie uzyskało odporności na pranie równe 4/3/4.

Przykład VII. Działinę z mieszanki bawełna-włókno celulozowe barwiono w farbiarce hydrodynamicznej w znany sposób za pomocą reaktywnej czerwieni o nazwie Reactive Red C.I. 2 z intensywnością zabarwienia 4,5%.

Po barwieniu działinę przemywano w ciągu 5 minut ciepłą wodą o temperaturze 20-25°C, dalej w ciągu 5 minut ciepłą wodą o temperaturze 60°C i następnie w ciągu 10 minut traktowano w kąpieli o temperaturze 90°C, która w 1 litrze zawierała 2 g kationowo czynnego polielektrolitu nr 3 z tablicy 1. Odporność na obróbkę moką przewyższyła odporność uzyskaną tradycyjnym sposobem wykończania.

Przykład VIII. Tkaninę bawełnianą, wybarwioną z intensywnością 2% bezpośrednim błękitem o nazwie Direct Blue C.I. 78 w farbiarce zwrotnej, po barwieniu przemywano zimną wodą i przy krotności kąpieli 1:5 w temperaturze 30°C traktowano w kąpieli, która w 1 litrze zawierała 5 g związku nr 1 z tabeli 1. Tak utrwalone wybarwienie wykazywało znakomitą odporność na działanie wody i dobrą odporność na pranie.

Przykład IX. Tkaninę bawełnianą, wybarwioną i utrwaloną według przykładu I, dodatkowo traktowano przy krotności kąpieli 1:5 w ciągu 20 minut w temperaturze 60°C w kąpieli, która w 1 litrze zawierała 2,5 g krystalicznego siarczanu miedziowego i 1,0 kwasu octowego lodowatego. Dzięki temu postępowaniu odporność na pranie i odporność na działanie światła zwiększyły się jeszcze bardziej.

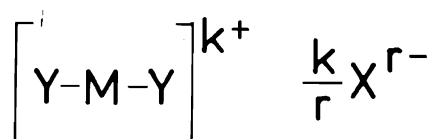
T a b e l a I

Związek nr:	Substraty	
	Wzór 1	Wzór 3
1	półsiarczan 1,3-dwu/3-chloro-2-hydroksypropylo/imidazoliniowy 1 mol	Etylenodwu-amina 1 mol
2	dwuchlorek 1,4-dwu/3-chloro-2-hydroksypropylo/pirazyniowy 1 mol	Dwuetylenotrój-amina 0,8 mol
3	monochlorek 1,3-dwu/2,3-epoksypropylo/-imidazoliniowy 1 mol	Trójetyleno-czteroamina 1 mol
4	monosiarczan 1,3-dwu/3-chloro-2-hydroksypropylo/pirymidyniowy 1 mol	Sześciometylenodwuamina 1 mol
5	monooctan 1,4-dwu/-3-chloro-2-hydroksypropylo/-1-metylopiperazyniowy 1 mol	N,N'-dwumetylo-Sześciometylenodwuamina 1 mol
6	monosiarczan 1,4-dwu/3-chloro-2-hydroksypropylo/-1,4-dwuetylopiperazyniowy	Etylenodwu-amina 0,8 mol

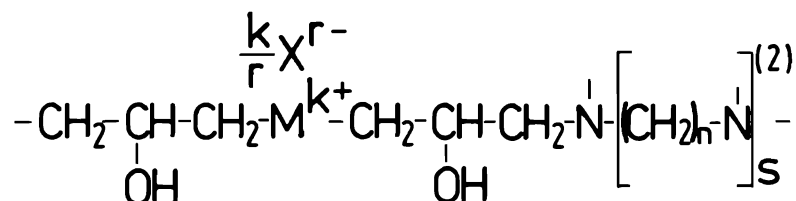
T a b e l a II

Związek nr	Elementarna jednostka strukturalna
1	wzór 11
2	wzór 12
3	wzór 13
4	wzór 14
5	wzór 15
6	wzór 16

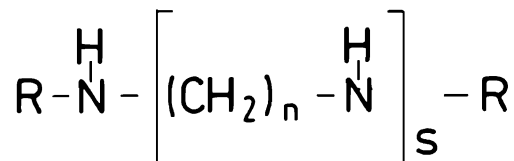
Sposób wykończania i prania wybarwień i/lub nadruków na materiałach włókienniczych, zawierających włókna celulozowe, za pomocą kationowo czynnych polielektrolitów rozpuszczalnych w wodzie, **znamienny tym**, że wybarwiony i/lub nadrukowany materiał włókienniczy poddaje się w temperaturze 10–100°C działaniu roztworów wodnych, które zawierają 0,1–50 g/litr rozpuszczalnych w wodzie, kationowo czynnych polielektrolitów, wykazujących strukturalną grupę o ogólnym wzorze 2, w którym r oznacza liczbę całkowitą 1, 2 lub 3, k oznacza liczbę całkowitą 1 lub 2, n oznacza liczbą całkowitą 2–10, s oznacza liczbę całkowitą 1, 2, 3 lub 4, X oznacza anionową resztę mocnego kwasu nieorganicznego lub organicznego, M oznacza heterocykliczny rodnik o wzorze 6, 7, 8, 9 lub 10, a R oznacza atom wodoru lub rodnik alkilowy o 1–4 atomach węgla.



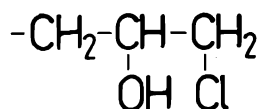
Wzór 1



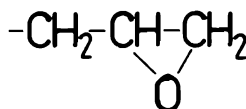
Wzór 2



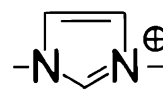
Wzór 3



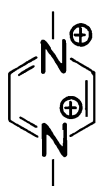
Wzór 4



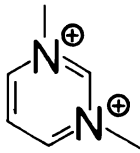
Wzór 5



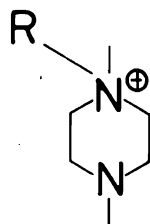
Wzór 6



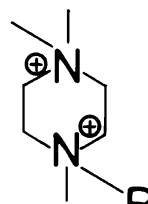
Wzór 7



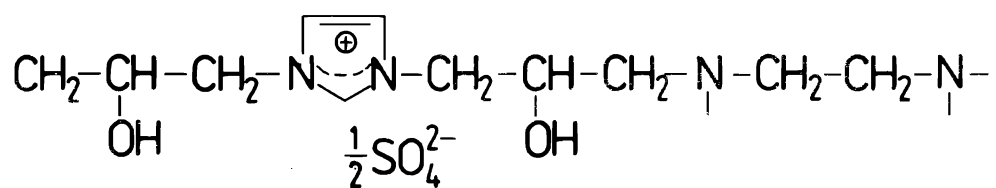
Wzór 8



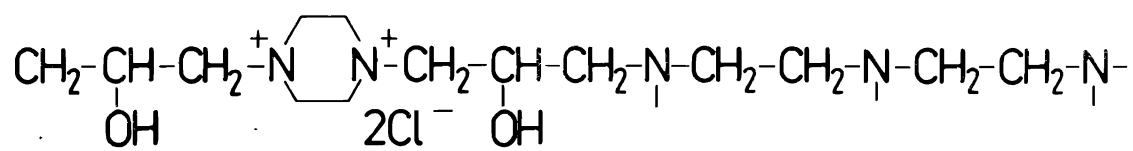
Wzór 9



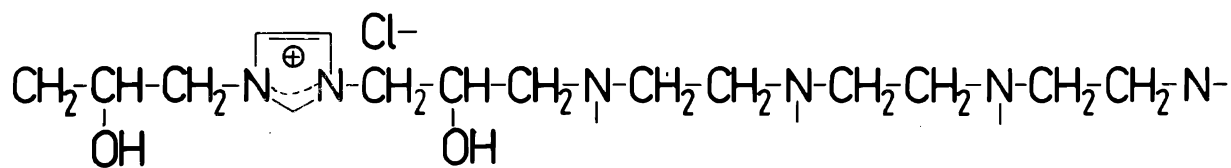
Wzór 10



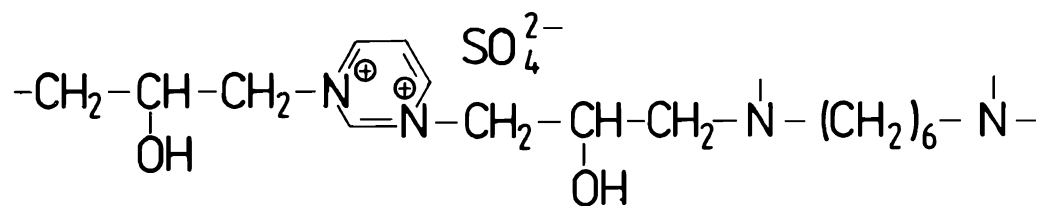
Wzór 11



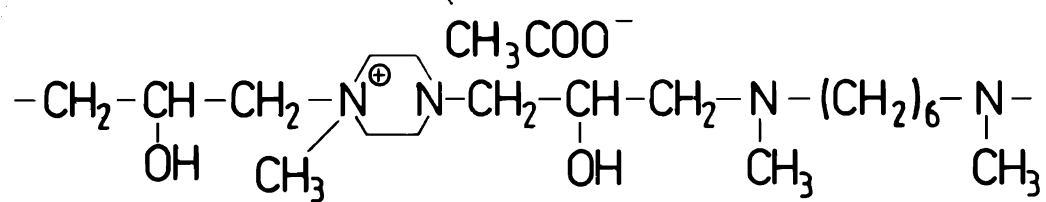
Wzór 12



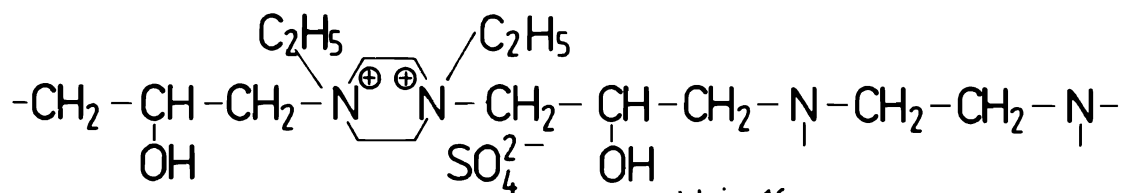
Wzór 13



Wzór 14



Wzór 15



Wzór 16