



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 29 Absatz 1 des Patentgesetzes

Anerkannt nach dem Abkommen ueber die gegenseitige Anerkennung von Urheberscheinen und anderen Schutzdokumenten fuer Erfindungen vom 18.12.1976

ISSN 0433-6461

(11)

206 050

Int.Cl.³

3(51) D 06 P 5/22

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP D 06 P/ 2324 463

(22) 04.08.81

(45) 11.01.84

(31) PV 5427-80

(32) 06.08.80

(33) CS

(72) DVORSKI, DRAGOMIR; CERZOVSKI, KAREL; SOCHA, JAROMIR, CS
(73) VYSKUMNYJ USTAV ZUSLECHTOVACI, DVUR KRALOVE N.L., CS

(89) siehe (31),(33)

(54) VERFAHREN ZUM FAERBEN ODER BEDRUCKEN TEXTILER MATERIALIEN, DIE ZELLULOSEFASERN ENTHALTEN

(57) Die Erfindung betrifft die Anwendung von Verbindungen mit der allgemeinen Formel wobei R_1 — Wasserstoff oder Methylatom R_2 — Wasserstoff, Alkyl oder Hydroxyalkyl mit einer Kohlenstoffanzahl von 1–3 R_3 — Alkyl oder Hydroxyalkyl mit einer Kohlenstoffanzahl von 1–3 oder Aryl mit einer Kohlenstoffanzahl von 6–10 R_4 — Alkyl oder Hydroxyalkyl mit einer Kohlenstoffanzahl von 1–3 n — ganze Ziffer 0, 1, 2, oder 3 X — Anion einer starken anorganischen oder organischen Säure zur Fixierung von Anionfarbstoffen auf Zellulosefasern. Die Verbindungen gemäß der Erfindung reagieren mit den Hydroxylgruppen der Zellulose. Die quaternäre Ammoniumgruppe kann die Anionfarbstoffe miteinander verbinden. Die Reaktionen zwischen den Verbindungen gemäß der Erfindung und der Zellulose vor dem eigentlichen Färben bzw. Bedrucken oder schon mit dem Farbstoff erfolgen. Durch die Verwendung dieser Verbindungen wird die Ausnutzung der Anionfarbstoffe und ihre Beständigkeit im feuchten Zustand verbessert und der Färbevorgang, besonders von synthetischen und Zellulosefasergemischen einfach.

МКИ³ D 06 P 5/22

Авторы изобретения:

Дворски Драгомир инж., Двур Кралове над Лабем

Чершовски Карел, Двур Кралове над Лабем

Соха Яромир инж., к.н., Пардубице

Dvorský Drahošir ing., Dvůr Králové nad Labem

Čeřovský Karel, Dvůr Králové nad Labem

Socha Jaromír ing. CSc., Pardubice

Способ крашения или печатания текстильных материалов,
содержащих целлюлозные волокна.

Заявка подана: 06.08.80

(PV 5427-80)

Авторское свидетельство № 211 275 от 09.10.81

Изобретение касается способа крашения или печатания текстильных материалов, содержащих целлюлозные волокна, при котором последние модифицируются четвертичными аммониевыми соединениями нового химического состава, причем они одновременно или впоследствии окрашиваются анионными красителями. Модификация производится посредством обработки горячим воздухом, перегретым паром или контактным теплом.

Использование аммониевых соединений, способных реагировать с целлюлозой в последнее время находит все более широкое применение.

Первоначально для этой цели применялись N 2,3 эпокси-пропил - N,N,N - триалкиламмониевые соединения. Позже оказалось возможным использовать аммониевые соединения с другими реактивными группами, как напр. N (3 хлор, 2 гидроксипропил) - N,N,N - триалкиламмониевые соли галогенводородных кислот. Все эти вещества реагируют в щелочной среде с целлюлозой посредством своей реактивной группы с образованием простого эфира целлюлозы.

Четвертичная аммониевая группа этого эфира целлюлозы способна ионно связывать анионные красители.

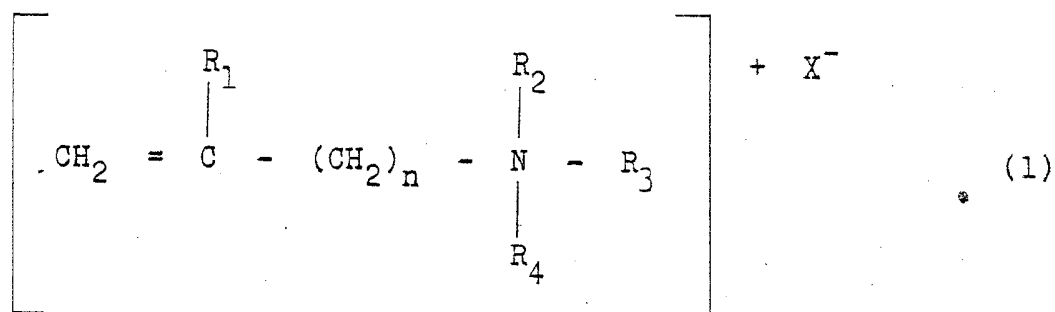
Практическим последствием этерификации указанными препаратами является улучшенная окрашиваемость, проявляющаяся повышенным приемом красителей и повышенной их устойчивостью. Для использования этих веществ при крашении целлюлозных волокон был принят термин катионнизация, а для обозначения соединений - термин катионнизационные препараты.

К катионнизационным препаратам предъявляется ряд требований, без которых было бы невозможно найти широкое применение их в текстильной промышленности. Поэтому исследуются новые соединения, которые не являются опасными для здоровья, дурно не пахнут, характеризуются устойчивостью к хранению, несложным практическим использованием, являются эффективными, универсальными и их применение не сопровождается экологическими последствиями. До сих пор известные четвертичные аммониевые соединения не обладают всеми вышеуказанными свойствами, поэтому ищутся новые соединения.

Большинству упомянутых требований удовлетворяет способ крашения или печатания текстильных материалов, содержащих

целлюлозные волокна, при котором последние модифицируются новым четвертичным аммониевым соединением, причём они одновременно или впоследствии окрашиваются анионными красителями.

Четвертичные аммониевые соединения имеют следующую общую формулу (1)



- где: R_1 является атомом водорода или метила
 R_2 является водородом, алкилом или гидроксипалкилом с числом углеродов 1 - 3
 R_3 является алкилом или гидроксипалкилом с числом углеродов 1 - 3 или арилом с числом углеродов 6 - 10
 R_4 является алкилом или гидроксипалкилом с числом углеродов 1 - 3
 n является целой цифрой 0, 1, 2 или 3
 X является анионом сильной неорганической или органической кислоты.

Целлюлозные волокна модифицируются пропиткой ванны, представляющей соединение согласно формуле (1) с последующей высокотемпературной обработкой.

Модификация целлюлозных волокон соединениями формулы (1) высокотемпературной обработкой осуществляется таким образом, что текстильный материал известными способами печатается или пропитывается водной ванной, содержащей соединения формулы

(1) в количестве 5 - 100 г/кг, преимущественно 10 - 60 г/кг и вещество, отщепляющее аммиак в количестве 5 - 100 г/кг соответственно весу печатной пасты или пропиточной ванны.

Нанесение пропиточной ванны на текстильный материал производится с его отжимом на 60 - 100 %. После засушки при температуре 70 - 140 °C проводится его фиксация. Фиксацию возможно осуществлять посредством термообработки сухим теплом или пропаривания перегретым паром. Фиксация сухим теплом и перегретым паром производится продолжительностью от 1 до 15 минут при температуре 180 - 230 °C. Вещество, отщепляющее аммиак при высокотемпературной обработке, становится посредником при образовании ковалентной связи между целлюлозой и соединением формулы (1).

После завершения фиксации текстильный материал окрашивается пригодным анионным красителем. Для крашения возможно использовать все известные прерывистые, полунепрерывные и непрерывные процессы крашения, подходящие для данного текстильного материала.

Веществами, отщепляющими аммиак, являются известные соединения, применяемые для различных промышленных нужд. Для способа крашения и печатания согласно изобретению являются пригодными как соединения органические, например, гексаметилентетраамин, так и соединения неорганические на основе солей аммония, например, карбонат аммония.

Печатные пасты содержат обычные загустки, например, галактомананы, альгинаты, карбоксиметилцеллюлозу, оксиэтилцеллюлозу, крахмалы или натуральные каучуки.

Более выгодным является использование соединений согласно изобретению таким образом, что составной частью пропиточной ванны или печатной пасты является анионный краситель, преимущественно краситель субстантивный, реактивный или кислотный. При аналогичных технологических условиях одновременно

производится также фиксация красителя. Степень использования красителей является очень высокой, при подборе подходящих условий возможно добиться полного использования красителей, что является весьма выгодным с экономической точки зрения особенно у реактивных красителей. При использовании субстантивных красителей возможно достигнуть уровня устойчивости окраски, отвечающего большинству критериев более дорогих реактивных, индигозольных и кубовых красителей.

В зависимости от концентрации соединения формулы (1) может изменяться сочность окраски, что возможно использовать при печатании узоров пастами, содержащими данное соединение и при последующем крашении анионными красителями. Эффект, полученный в результате набивки пастами различной концентрации четвертичных аммониевых соединений согласно изобретению, возможно еще увеличить путем использования избранных красителей.

По сравнению с до сих пор применяемыми катионизационными препаратами, соединения согласно изобретению обладают преимуществом в том, что их подготовка не базируется на исходных, вредных для здоровья и опасных веществах, как это имело место у ранее использованных катионизационных препаратов, у которых основным исходным веществом является эпихлоргидрин.

Данный препарат, также как уже известные типы катионизационных препаратов, может реагировать с целлюлозой перед собственным крашением или печатанием, одновременно с крашением или после крашения. Конечно, самое большое значение имеют первые два метода, так как они способствуют наряду с повышением устойчивости окраски также и повышению использования красителей.

Анионами X^{n-} могут быть анионы неорганических кислот, например, хлорид -, бромид -, иодид -, сульфат -, фосфат -,

а также анионы органических кислот, например, анионы ароматических кислот, а также низших алифатических сульфокислот, таких, как бензолсульфонат, р-толуолсульфонат, метансульфонат или этансульфонат, затем анионные остатки кислотных алкиловых эфиров неорганических кислот, таких, как метосульфат или этосульфат.

В качестве примера соединений согласно выше указанной общей формуле можно привести:

N - алил - N,N,N - триметиламмонийхлорид

N - алил - N,N - диметил - N - этиламмонийбромид

N - алил - N,N - диметил - N - бензиламмонийиодид

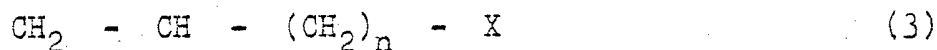
N - бутенил - N,N - диметил - N - фениламмонийметосульфат

N - пентенил - N,N,N - триэтиламмонийхлорид.

Данные соединения возможно получить известными реакциями, например, квартованием аминов общей формулы

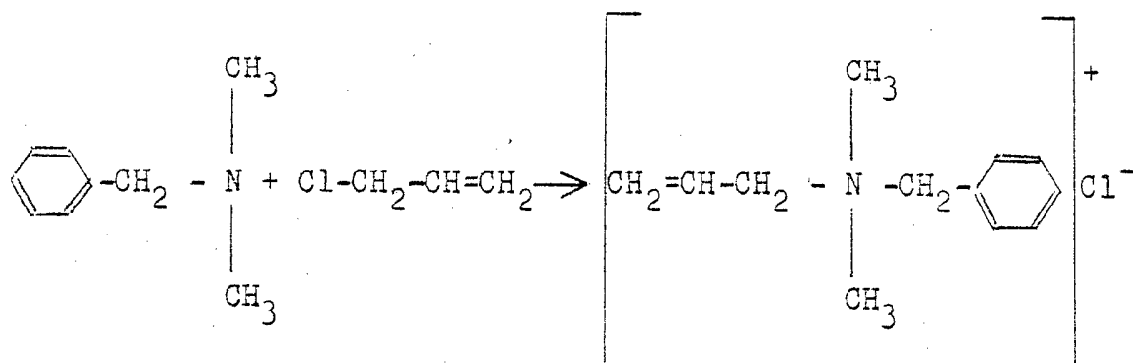


галогеналкенами общей формулы



где значение символов R_1 , R_2 , R_3 , X , n совпадает со значением общей формулы (1).

Таким образом, реакцией N,N - диметилбензиламина с алилхлоридом возникает N - алил - N,N - диметил - N - бензиламмонийхлорид



Способ крашения согласно изобретению является пригодным для пряжи, лент и плоских текстильных материалов, как например, ткани, трикотажные полотна или холсты. Текстильные материалы должны содержать гидроксильные группы, какие имеются у оригинальных целлюлозных волокон или волокон из регенерированной целлюлозы. Материал возможно подготовить из смеси этих волокон с полиэфирными, полиакриловыми или триацетатными волокнами.

Способ крашения и печатания согласно изобретению является пригодным прежде всего для анионных красителей, известных под обозначением прямых, реактивных и кислотных красителей.

Благодаря отличной фиксации красителя при крашении и печатании согласно изобретению достигается сокращение времени крашения, причём промывные ванны после крашения остаются почти чистыми. В результате этого достигается существенное улучшение чистоты сточных вод.

Четвертичные соединения общей формулы (1) возможно использовать также для дополнительного улучшения устойчивости окраски или набивки, которые были исполнены обычно применяемыми процессами. Посуществу имеется в виду новый процесс стабилизации анионных красителей.

Использование четвертичных аммониевых соединений общей формулы (1) для крашения или печатания подробно указано в следующих примерах. Данные относительно красителей, приводимых в примерах, обозначены в соответствии с Колор - Индексом, 3 издание (1971 год), том 4.

Пример 1

Предварительно отделанная т.е. откипяченная и отбеленная ткань окрашивается врасправку следующим способом. Ткань на плюсовке при температуре 30 °С пропитывается водной ванной, содержащей

20 г/л N-алил-N,N-диметил-N-бензиламмонийхлорида
20 г/л гексаметиленetetрамина.

После засушки на сушильной хотфлуэ при температуре 100 °С обрабатывается ткань сухой теплотой проходом термозольной хотфлуэ при температуре 205 °С в течение 60 секунд. После этого ткань окрашивается на роликовой красильной машине водной ванной, содержащей Прямый зеленый К.И. 28 сочностью 2 % от веса ткани. Длительность процесса крашения 40 минут при температуре 80 °С. После крашения следует краткая мойка водой, имеющей температуру 50 °С.

Получается зеленая окраска с очень хорошей устойчивостью, особенно в мокром состоянии.

Аналогичных результатов можно достигнуть также при использовании других прямых красителей вместо выше указанного, например

Прямый желтый К.И. 28
Прямый желтый К.И. 29
Прямый оранжевый К.И. 39

Прямый красный К.И. 80
Прямый красный К.И. 76
Прямый фиолетовый К.И. 48
Прямый фиолетовый К.И. 46
Прямый синий К.И. 106
Прямый синий К.И. 71
Прямый синий К.И. 78
Прямый синий К.И. 86
Прямый коричневый К.И. 218
Прямый черный К.И. 56

Подобный результат достигается использованием в водной ванне других четвертичных аммониевых соединений формулы (1), например

N - алил - N,N - диметил - N - бензиламмонийбромид
N - (2-метил, алил) - N,N - диметил - N - оксиэтиламмонийхлорид
N - алил - N,N,N - триметиламмонийхлорид
N - алил - N,N - диметил - N - этиламмонийбромид
N - алил - N,N - диметил - N - бензиламмоний иодид
N - бутенил - N,N - диметил - N - фениламмонийметосульфат
N - пентенил - N,N,N - триэтиламмонийхлорид

Аналогичный эффект возможно достигнуть использованием карбоната аммония вместо гексаметиленetetрамина.

Пример 2

Предварительно отделанная, т.е. промытая и отбеленная ткань из смеси 67 % хлопка и 33 % вискозного штапель печатается набивной пастой, содержащей:

15 г	Прямого синего № К.И. 67
30 г	N-(2-метил, аллил)-N,N-диметил-N-оксиэтил- аммонийхлорида
25 г	гексаметиленetetрамина
50 г	альгината натрия
880 г	воды
1000 г	

Набивка проводится известным способом фотофильмпечати с шаблонами. После засушки на сушильной мансарде при температуре 90°C набивная ткань или трикотажное полотно обрабатывается сухой теплотой при температуре 205°C в течение 90 секунд. После этого следует мойка водой, имеющей температуру 60°C на широкомоющей машине.

Получается синяя набивка с высокой устойчивостью и очень хорошим использованием красителя.

Подобный результат достигается использованием соединений формулы (1) или прямых красителей согласно примеру 1.

Аналогичный эффект возможно достигнуть использованием карбоната аммония вместо гексаметиленetetрамина.

Пример 3

Мерсеризованная, откипаченная и отбеленная хлопчатобумажная ткань пропитывается на плюсовке при температуре 20°C водной ванной, содержащей

- 30 г/л N-аллил-N,N-диметил-N-бензиламмонийбромид
- 15 г/л гексаметиленetetрамина.

Пропитанная ткань подвергается сушке при температуре 100 °С и пропаривается перегретым паром продолжительностью 60 секунд при температуре 200 °С. Затем окрашивается на джиггере красителем Реактивный коричневый К.И. 2 в сочности 1,5 % от веса ткани. Крашение осуществляется при температуре 80 °С продолжительностью 45 минут. Следует один проход промывки водой при температуре 90 °С, два прохода при температуре 40 °С и один проход холодной водой.

Получается коричневая окраска с высокой устойчивостью в мокром состоянии. Использование красителя составляет почти 100 %.

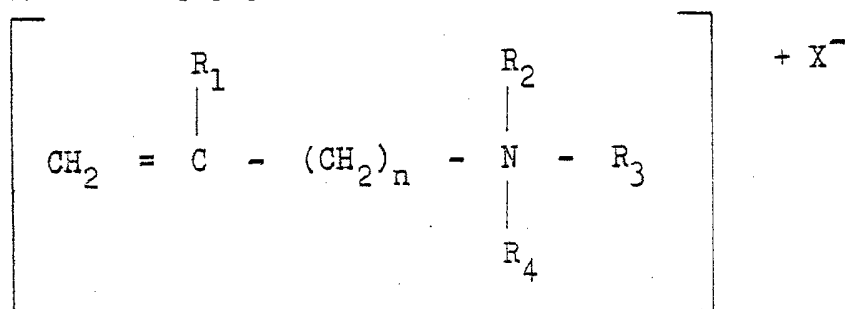
Аналогичный результат достигается использованием других реактивных красителей в красильной ванне, например:

Реактивный жёлтый	К.И.	3
Реактивный жёлтый	К.И.	2
Реактивный оранжевый	К.И.	12
Реактивный оранжевый	К.И.	5
Реактивный красный	К.И.	24
Реактивный красный	К.И.	45
Реактивный красный	К.И.	31
Реактивный фиолетовый	К.И.	1
Реактивный синий	К.И.	5
Реактивный синий	К.И.	13
Реактивный зеленый	К.И.	8
Реактивный чёрный	К.И.	8

Аналогичный эффект как при использовании четвертичного аммониевого соединения имеют также соединения, указанные в примере 1.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ крашения или печатания текстильных материалов, содержащих целлюлозные волокна, при котором целлюлозные волокна модифицируются четвертичным аммониевым соединением, причём они одновременно или впоследствии окрашиваются анионными красителями, отличающийся тем, что целлюлозные волокна модифицируются четвертичным аммониевым соединением формулы (1)



- где R_1 является атомом водорода или метила
- R_2 является водородом, алкилом или гидроксипалкилом с числом углеродов 1 - 3
- R_3 является алкилом или гидроксипалкилом с числом углеродов 1 - 3 или арилом с числом углеродов 6 - 10
- R_4 является алкилом или гидроксипалкилом с числом углеродов 1 - 3
- n является целой цифрой 0, 1, 2 или 3
- X является анионом сильной неорганической или органической кислоты.

2. Способ крашения или печатания согласно пункту 1, отличающийся тем, что целлюлозные волокна модифицируются высокотемпературной обработкой текстильного материала, пропитанного ванной, содержащей соединение согласно формуле (1) и вещество, отщепляющее аммиак при высокотемпературной обработке при температуре от 180 по 230 °C продолжительностью от 30 секунд до 5 минут.

3. Способ крашения или печатания согласно пункту 2, отличающийся тем, что веществом, отщепляющим аммиак при высокотемпературной обработке является гексаметиленetetрамин или карбонат аммония.