

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

68286

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 03.X.1969 (P 136 139)

Pierwszeństwo: 04.X.1968 Szwajcaria

Opublikowano: 30.VI.1973

Kl. 8m,7

MKP D06p 1/08

CZYTELNIA

UKD
Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Właściciel patentu: CIBA Société Anonyme, Bazylea (Szwajcaria)

Sposób barwienia syntetycznego materiału włókienniczego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób barwienia syntetycznych materiałów włókienniczych, zwłaszcza materiałów na podstawie włókien akrylowych.

Barwniki stosowane w sposobie według wynalazku są już opisane we francuskim opisie patentowym dodatkowym nr 79 556 i francuskim opisie patentowym nr 1 421 912 jako półprodukty do wytwarzania czwartorzędowych barwników.

W wymienionych opisach patentowych nie podaje się i nie przewiduje się bezpośredniego stosowania tych barwników. W pewnych przypadkach korzystnie stosuje się mieszaninę dwóch lub kilku barwników.

Stwierdzono, że można barwić syntetyczne materiały włókiennicze, zwłaszcza na podstawie włókien akrylowych, jeśli stosuje się wolny od grup nadających rozpuszczalność w wodzie barwnik o wzorze 1, w którym R oznacza niższy rodnik alkilowy zawierający do 4 atomów węgla lub atom wodoru, D oznacza resztę składnika czynnego, a symbol A oznacza rodnik fenyłowy 1,4 ewentualnie podstawiony.

Korzystnie stosuje się barwniki o wzorze 2, w którym D ma wyżej podane znaczenie, d oznacza atom wodoru, atom chlorowca, niższy rodnik alkilowy zawierający do 4 atomów węgla, niższą grupę alkoksylową, zawierającą do 4 atomów węgla lub aryloksylową, lub arylomerkaptanową, o oznacza atom wodoru lub atom chlorowca, niższy rodnik alkilowy zawierający do 4 atomów

2

węgla, niższą grupę alkoksylową zawierającą do 4 atomów węgla lub aryloksylową, arylomerkaptanową, trójfluorometylową, alkilosulfonylową, korzystnie metylosulfonylową lub grupę acyloaminową ewentualnie alkilowaną przy atomie azotu, korzystnie metylowaną, w której grupę acylową stanowi rodnik nieorganicznego kwasu jednokarboksylowego, np. rodnik formylowy, acetylowy, propionylowy lub chloroacetylowy, rodnik organicznego kwasu monosulfonowego, np. metano-, etano- lub p-tolueno-monosulfonowego lub rodnik jednoestru kwasu węglowego lub jednoamidu kwasu węglowego, np. rodnik fenoksykarbonylowy, metoksykarbonylowy, aminokarbonylowy i butyloaminokarbonylowy.

Szczególnie korzystne są barwniki o wzorze 3, w którym D oznacza jedno- lub dwucykliczny rodnik heterocykliczny ewentualnie podstawiony, lub podstawiony rodnik benzenu, a, o i d mają wyżej podane znaczenie.

Korzystnie d oznacza atom wodoru lub atom chloru, rodnik metylowy, grupę metoksylową, rodnik etylowy, grupę etoksylową, fenylomerkaptanową lub fenyloksylową, co oznacza takie grupy lub atomy jak d, przy czym może również oznaczać atom bromu lub grupę acetyloaminową.

Rodnik składnika czynnego D stanowi pochodną głównie jedno- lub dwucyklicznych amin o wzorze D-NH₂, np. dowolnych, ulegających dwuazowaniu heterocyklicznych amin, które nie zawierają kwa-

pregnowana tkanina zatrzymuje ciecz farbiarską w ilości 50—100% jej wagi początkowej.

W celu utrwalenia barwnika impregnowaną tkaninę korzystnie po wstępnym osuszeniu, np. w ciepłym strumieniu powietrza, ogrzewa się do temperatury powyżej 100°C, np. temperatury 180—210°C.

Sposób według wynalazku nadaje się zwłaszcza do barwienia materiałów włókienniczych na osnowie poliakrylonitrylu, przy czym barwi się je w słabo kwaśnej kąpieli farbiarskiej do wyczerpania barwnika.

Wybarwienie uzyskane sposobem według wynalazku poddaje się końcowej obróbce, polegającej przykładowo na ogrzewaniu w wodnym roztworze niejonowego środka piorącego.

Wymienione barwniki można również nanosić na materiały sposobem drukarskim. W tym celu stosuje się np. farbę drukarską, która zawiera drobno zdyspergowany barwnik i znane w drukarstwie środki pomocnicze, np. zwilżacze i zagęstniki.

W podanych przykładach części oznaczają części wagowe, jeśli nie podano inaczej, procenty oznaczają procenty wagowe, temperatura podana jest w stopniach Celsjusza.

Przykład I. 1 część barwnika o wzorze 5,

1 część 50% zobojętnionego produktu reakcji 1 mola wyższej alkiloaminy o około 20 atomach węgla z 30 mólami tlenu etylenu, 1 część stężonego kwasu octowego i 7 części wody zmielono w młynie kulowym na drobnoziarnistą zawiesinę. Otrzymany preparat farbiarski wprowadzono do kąpieli farbiarskiej składającej się z 4000 części wody i 4 części 50% roztworu produktu kondensacji 1 mola 1-metylo-2-heptadecylobenzimidazolu i 1 mola tlenu etylenu i doprowadzonego do wartości pH 4 za pomocą kwasu octowego. Do kąpieli wprowadzono 100 części dobrze zwilżonych płatków z poliakrylonitrylu, ogrzano w ciągu 30 minut do wrzenia i barwiono w temperaturze wrzenia w ciągu 1 1/2 godziny, następnie wybarwiony materiał dobrze przepłukano. Otrzymano równe czerwone wybarwienie o bardzo dobrej odporności na ścieranie.

Użyty barwnik wytworzono przez sprzęganie znanym sposobem zdwuazowanej 2-cyjano-4-nitroaniliny z N-fenylpiperazyną.

W podanej tablicy zestawiono cały szereg barwników o wzorze 6 otrzymanych w znany sposób przez sprzęganie. W kolumnie V tablicy podane są wybarwienia otrzymane na włóknach poliestrowych.

	I	II	III	IV	V
	D	c	d	R	
1	2-chloro-4-nitrofenyl	H	H	H	czerwony z odcieniem żółtym
2	2,6-dwuchloro-4-nitrofenyl	"	"	"	żółtobrazowy
3	2-chloro-4-metylo-sulfonylofenyl	"	"	"	oranżowy
4	4-chloro-2-trójkfluoro-metylofenyl	"	"	"	oranżowy
5	2,4,5-trójkchlorofenyl	"	"	"	żółtooranżowy
6	2-metylosulfonylo-4-nitrofenyl	"	"	"	czerwony
7	5-nitro-2-tiazolil	"	"	"	fioletowy
8	6-cyjano-2-benzotiazolil	"	"	"	czerwony
9	6-nitro-2-benzotiazolil	"	"	"	czerwony
10	3-fenilo-1,2,4-tiadiazolil-5	"	"	"	czerwony
11	5-fenilo-1,3,4-tiadiazolil	"	"	"	czerwony
12	2-cyjano-4-nitrofenyl	1-CH ₃	"	"	czerwony
13	2-chloro-4-nitrofenyl	"	"	"	żółtawoczerwony
14	2,6-dwuchloro-4-nitrofenyl	"	"	"	brazowy
15	2-chloro-4-metylosulfonylofenyl	"	"	"	czerwono-oranżowy
16	4-chloro-2-trójkfluoro-metylofenyl	"	"	"	oranżowy
17	2,4,5-trójkchlorofenyl	"	"	"	oranżowy
18	5-nitro-2-tiazolil	"	"	"	fioletowy
19	6-cyjano-2-benzotiazolil	"	"	"	czerwony
20	6-nitro-2-benzotiazolil	"	"	"	niebieskawy-czerwony
21	3-fenilo-1,2,4-tiadiazolil-5	"	"	"	czerwony
22	5-fenilo-1,3,4-tiadiazolil-2	"	"	"	czerwony
23	2,4-dwunitrofenyl	1-Cl	"	"	czerwony
24	4-acetylofenyl	1-Cl	H	H	żółtawoczerwony
25	4-karboetoksyfenyl	H	4-Cl	"	"
26	4-nitrofenyl	1-Cl	H	"	"
27	6-metylosulfonylo-2-benzotiazolil	"	"	"	rubinowy
28	2,6-dwuchloro-4-dwumetyloaminosulfonylofenyl	1-OCH ₃	"	"	żółtawoczerwony
29	5-chloro-2-fenoksyfenyl	"	"	"	oranżowy
30	1-metylo-2-imidazolil	"	"	"	oranżowy
31	4-cyjanofenyl	1-NHCOC ₂ H ₅	"	"	żółtawoczerwony

	I	II	III	IV	V
	D	c	d	R	
32	3-metylo-1,2,4-tiadiazolil-5	1-NHCOC ₂ H ₅	H	H	żółtawoczerwony
33	2-karbometoksy-4-nitrofenyl	1-NHCOC ₂ H ₄ Cl	"	"	niebieskawo- czerwony
34	4-nitrofenyl	1-NHCOCH ₃	"	"	żółtaooranżowy
35	4-bromofenyl	1-NHSO ₂ CH ₃	"	"	czerwonooranżowy
36	2-chloro-5-trójfluoro-metylo- fenyl	1-NHSO ₂ C ₂ H ₅	"	"	"
37	2-cyjano-6-bromo-4-nitro- fenyl	1-CF ₃	"	"	czerwony
38	5-metylosulfonylo-2-tiazolil	"	"	"	czerwonofioletowy
39	4-nitrofenyl	1-fenoksy	"	"	oranżowy
40	4-tiocyjanofenyl	H	4-fenoksy	"	"
41	5-cyjano-2-tiazolil	1-fenylo- merkapt	H	"	fioletowy
42	2-chloro-4-nitrofenyl	1-CH ₃	4-OCH ₃	"	niebieskawo- czerwony
43	4-aminosulfonylofenyl	"	"	"	szkarłatny
44	3-metylo-4-nitro-1,2-izo- tiazolil-5	1-CH ₃	4-OCH ₃	H	fioletowy
45	6-chloro-2,4-dwunitrofenyl	1-NHCOCH ₃	4-OC ₂ H ₅	"	niebieski
46	2-cyjano-4-nitrofenyl	"	"	"	"
47	5-nitro-2-tiazolil	"	4-OCH ₃	"	"
48	5-chloro-2-cyjanofenyl	1-NHC ⁺ ONHC ₄ H ₉	H	C ₂ H ₄ OH	żółtawoczerwony
49	6-chloro-2-benzotiazolil	1-NHCOOC ₂ H ₅	"	C ₂ H ₄ CN	niebieskawo- czerwony
50	2-bromo-4-dwumetylosul- fonylofenyl	wzór 7	"	CH ₃	czerwony

Przykład II. Według przykładu I wytworzono drobnoziarnistą zawieszinę barwnika o wzorze 8. Otrzymano pastę drukarską o składzie: 10 części zawiesiny barwnika, 50 części 40% kwasu octowego, 20 części glikolu tiodwuetylenowego, 600 części zagęstnika, który stanowił 50% roztwór gumy arabskiej, 230 części wody.

Otrzymaną pastę drukarską drukowano tkaninę poliakrylonitrylową i po wstępnym osuszeniu nasycaną parą wodną parowano przy ciśnieniu 0—0,75 atn. w ciągu 30 minut, następnie wymyło i wysuszono.

Otrzymano czerwony druk o bardzo dobrych właściwościach trwałościowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób barwienia syntetycznego materiału włókienniczego, **znamienny tym**, że stosuje się wolny od grup nadających rozpuszczalność w wodzie barwnik o wzorze 1, w którym R oznacza niższy rodnik alkilowy zawierający do 4 atomów węgla lub atom wodoru, D oznacza resztę składnika czynnego, a symbol A oznacza rodnik fenylowy — 1,4 ewentualnie podstawiony.

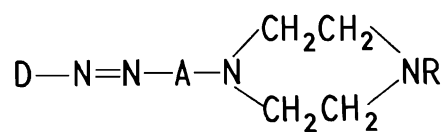
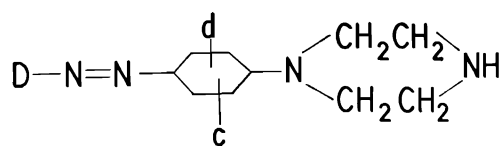
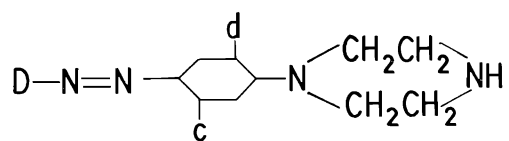
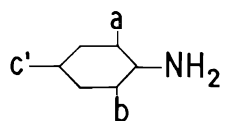
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że

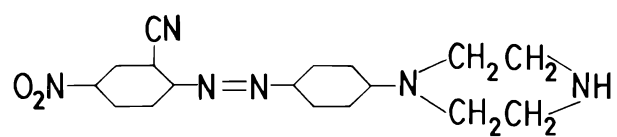
stosuje się barwnik o wzorze 2, w którym D ma wyżej podane znaczenie, d oznacza atom wodoru, atom chlorowca, niższy rodnik alkilowy zawierający do 4 atomów węgla, grupę aryloksylową lub acylomerkaptanową, c oznacza atom wodoru lub atom chlorowca, niższy rodnik alkilowy zawierający do 4 atomów węgla, niższą grupę alkoksylową zawierającą do 4 atomów węgla aryloksylową, lub arylomerkaptanową, trójfluorometylową, alkilosulfonylową grupę i grupę o wzorze -NR'Ac, w którym R' oznacza atom wodoru lub grupę alkilową, Ac oznacza rodnik organicznego kwasu jedno-karboksylowego, organicznego kwasu jedno-sulfonowego lub jednoesteru kwasu węglowego lub jednoamidu kwasu węglowego.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że stosuje się barwnik o wzorze 3, w którym D oznacza jedno- lub dwucykliczny rodnik heterocykliczny, ewentualnie podstawiony lub podstawiony rodnik benzenu, a o ma wyżej podane znaczenie.

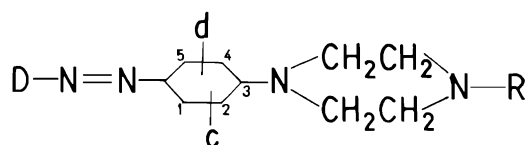
4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że barwieniu poddaje się materiały włókiennicze wykonane z włókien akrylowych.

5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że barwieniu poddaje się dywany wykonane z włókien akrylowych.

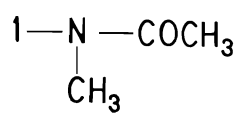
*Wzór 1**Wzór 2**Wzór 3**Wzór 4*



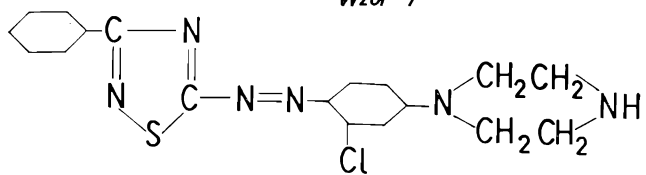
Wzór 5



Wzór 6



Wzór 7



Wzór 8