

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Egz. SŁUŻBOWY
OPIS PATENTOWY **68 512**

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 8i,1

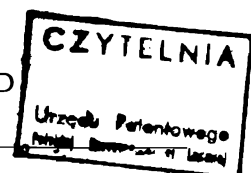
Zgłoszono: 27.XII.1968 (P. 130 848)

Pierwszeństwo: 29.XII.1967 Niemiecka
Republika
Federalna

MKP D06I 3/12

Opublikowano: 15.XII.1973

UKD



Współtwórcy wynalazku: Günter Rösch, Otto Smerz, Erich Schinzel

Właściciel patentu: Farbwerke Hoechst A.G. vormals Meister Lucius
u. Brüning, Frankfurt n/Menem (Niemiecka Repu-
blika Federalna)

**Sposób optycznego rozjaśniania materiałów włókienniczych wod-
nymi zawiesinami mieszanin pochodnych benzoksazolu**

1

Przedmiotem wynalazku jest optyczne rozjaśnianie materiałów włókienniczych wodnymi zawiesinami mieszanin pochodnych benzoksazolu.

1,4-Bis-[benzoksazolilo-/2']/-naftalen oraz produkty podstawienia tego związku są już znane jako optyczne środki rozjaśniające. I tak na przykład w belgijskim opisie patentowym Nr 663 227 opisano zastosowanie wodnych zawiesin tych związków do optycznego bielenia tkanin wykonanych z włókien z politereftalanu etylenu. Jako rozjaśniacze optyczne znane są także na przykład 2-/p-cyjano- lub karboalkoksystyrylo/-benzoksazole, które zawierają w pierścieniu benzenowym różne podstawniki. Zastosowanie wodnych zawiesin tych rozjaśniaczy opisano bliżej na przykład w niemieckim opisie patentowym wyłożeniowym DAS Nr 1 210 764. Te znane produkty nie dają jednak w praktyceżądanego stopnia bieli.

Stwierdzono, że wodne zawiesiny mieszanin składających się ze związku o wzorze ogólnym 1, w którym każdy z symboli R i R' oznacza atom wodoru, grupę karboksylową lub grupę karboksylową zestryfikowaną niższym alkoholem zawierającym 1—4 atomów węgla i ze związku o wzorze ogólnym 2, w którym X oznacza grupę cyjanową, a zwłaszcza grupę karboksylową lub grupę karboksylową zestryfikowaną niższym alkoholem zawierającym 1—4 atomy węgla a każdy z symboli R₁ i R₂ oznacza atom wodoru lub niższą grupę alkilową, zawierającą 1—4 atomów węgla albo łącznie

2

oznaczają skondensowany pięcio- lub sześcioczłonowy, hydroaromatyczny pierścień karbocykliczny, nadają się doskonale do optycznego rozjaśniania materiałów tekstylnych, które w całości lub częściowo składają się z włókien syntetycznych. Mieszaniny te, stosowane jako środki rozjaśniające, wyraźnie przewyższają składniki z których się składają, zarówno pod względem jaskrawości bieli jak również wydajności bielenia. Mieszaniny te wykazują nieoczekiwany efekt synergetyczny.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że zdyspersgowana mieszanina dwóch związków o wzorach ogólnych 1 i 2 posiada lepsze działanie rozjaśniające niż zawiesiny poszczególnych składników tej mieszaniny, co zostało potwierdzone przede wszystkim na materiałach włókienniczych wykonanych z liniowych poliestrów oraz z innych włókien syntetycznych, jak z włókien poliamidowych i poliakrylonitrylowych. Mieszaninę tę można jednak stosować z dobrym skutkiem także do rozjaśniania tkanin mieszanych, składających się z liniowych poliestrów i innych syntetycznych lub naturalnych włókien a mianowicie włókien zawierających grupy wodorotlenowe, zwłaszcza włókien bawełny.

Mieszaniny pochodnych benzoksazolu opisane w niniejszym wynalazku wykazują wyraźną wyższość w stosunku do poszczególnych składników mieszanin przy prowadzeniu procesu rozjaśniania różnymi sposobami. Dotyczy to metody ciągnięcia z kąpieli farbiarskiej w temperaturze 80—140°C z za-

stosowaniem nośnika lub bez nośnika oraz metody Thermosol. W tym ostatnim przypadku materiał włókienniczy nasycy się kąpielą farbiarską zawierającą zawieszinę rozjaśniacza, następnie wyciska go do zawartości 20—100% wilgoci i poddaje działaniu temperatury 140—240°C.

Rozjaśnienia uzyskane za pomocą mieszanin będących przedmiotem wynalazku wykazują praktycznie tę samą odporność na światło, co rozjaśniania otrzymane przy użyciu pojedynczych składników tych mieszanin.

Wymieniony efekt synergetyczny występuje w szerokim zakresie składów mieszanin związków o wzorze ogólnym 1 i 2. Podwyższenie stopnia bieli i zwiększenie wydajności bielenia w stosunku do pojedynczych składników występuje już wówczas, jak to opisano bliżej w poniższych przykładach, gdy 1 część wagową związku o wzorze 1 zmiesza się z 0,1—10 części wagowych związku o wzorze 2, lub gdy 1 część wagową związku o wzorze 2 zmiesza się z 0,1 części wagowych związku o wzorze 1. Korzystnie stosuje się na 1 część wagową związku o wzorze 1 0,5—1,5 części wagowych związku o wzorze 2.

Do wytwarzania zawieszin używa się powszechnie stosowane dyspergatory i stabilizatory, jak na przykład etoksylowane alkilofenole, jak etoksyłowany nonylofenol lub dwu-/metoksymetylo/-anizol, a następnie częściowo zmydlone polioctany winylu o różnych długościach łańcucha, zawierające rozmaite reszty polioctanu winylu. W celu otrzymania dobrze dyspergujących się produktów miele się je w młynach kulowych, młynach koloidalnych, młynach perełkowych lub rozciera w ugniatarkach dyspergujących. Możliwe jest także oddzielne dyspergowanie poszczególnych składników przy użyciu wymienionych dyspergatorów i mieszanie ich w tej postaci.

Gotowa zawieszina ma następujący skład (w procentach wagowych):

związek o wzorze ogólnym 1	5—10%
związek o wzorze ogólnym 2	5—10%
dyspergatory (i inne środki pomocnicze)	5—20%
woda	60—85%

Bliższe szczegóły sposobu opisano w poniższych przykładach. W przykładach tych procenty oznaczają procenty wagowe a części oznaczają części wagowe.

Przykład I. Białoną tkaninę wykonaną z włókna z politereftalanu etylenu poddaje się działaniu kąpieli użytej w proporcji 1:20 i zawierającej 0,05 g/l mieszaniny składającej się z 1 części związku o wzorze ogólnym 3 i 1 części związku o wzorze ogólnym 4. Czas działania wynosi 45 minut w temperaturze 120°C. Następnie tkaninę płucze się i suszy w zwykły sposób. Materiał włókienniczy poddany takiej obróbce uzyskuje wysoki stopień bieli, która jest wyraźnie jaskrawsza niż biel uzyskana w tych samych warunkach za pomocą zawieszin zawierających każdorazowo 0,05 g/l pojedynczych składników wyżej wymienionej mieszaniny.

Mieszaninę wymienioną w przykładzie I można otrzymać w następujący sposób:

Związki o wzorach 3 i 4 miesza się wstępnie w podanej proporcji i dodaje do podwójnej ilości wody. Woda ta zawiera jako dyspergator mieszaninę składającą się z jednakowych ilości części: produktu reakcji przyłączenia 20 moli tlenu etylenu do 1 mola nonylofenolu, metylowanego siarczaniem metylu produktu kondensacji fenolu z 4 molami formaldehydu oraz częściowo zmydlonego polioctanu winylu (liczba K=50). Mieszaninę poddaje się drobnemu mieleniu w młynie perełkowym tak, aby około połowy produktu mielenia stanowiły cząstki o średnicy 1 mikrona, po czym rozcieńcza się ją wodą do stężenia około 10% liczonego w stosunku do mieszaniny rozjaśniaczy.

Przykład II. Tkaninę z włókna z politereftalanu etylenu poddaje się działaniu kąpieli użytej w proporcji 1:30 zawierającej 1 g/l chlorynu sodowego oraz 0,07 g/l zdyspergowanej mieszaniny składającej się z 9 części związku o wzorze 3 i 1 części związku o wzorze 5; pH kąpieli nastawia się za pomocą kwasu mrówkowego na 3,5. Tkaninę poddaje się działaniu kąpieli najpierw w ciągu 2 godzin w temperaturze 80°C a następnie w ciągu 45 minut pod zwiększonym ciśnieniem w temperaturze 120°C. Po wypłukaniu i wysuszeniu tkanina posiada bardzo wysoki stopień bieli, która jest bardziej neutralna a dzięki temu lepsza od bieli uzyskanej w tych samych warunkach za pomocą kąpieli zawierających każdorazowo 0,07 g/l pojedynczych składników wyżej wymienionej mieszaniny.

Przykład III. Białoną tkaninę wykonaną z włókna z politereftalanu etylenu poddaje się działaniu kąpieli użytej w proporcji 1:30 i zawierającej 0,03 g/l mieszaniny składającej się z 2 części związku o wzorze ogólnym 6 i 8 części związku o wzorze ogólnym 7 oraz 2 g/l benzoesanu metylu jako nośnika. Tkaninę poddaje się działaniu kąpieli w ciągu 30 minut, w temperaturze 100°C. Po spłukaniu i wysuszeniu tkanina posiada stopień bieli, który jest bardziej neutralny od efektu uzyskanego za pomocą kąpieli zawierających pojedyncze składniki wyżej wymienionej mieszaniny użyte w tym samym stężeniu.

Przykład IV. Białoną tkaninę wykonaną z włókna z politereftalanu etylenu nasycy się zawiesziną zawierającą 1 g/l mieszaniny składającej się z 4 części związku o wzorze 3 i 6 części związku o wzorze 8. Następnie wyżyna się tkaninę między walcami, pozostawiając w niej tylko 60% cieczy, liczonej w stosunku do ciężaru suchej tkaniny i poddaje się ją działaniu gorącego powietrza o temperaturze 200°C, w ciągu 30 sekund.

Tkanina poddana takiej obróbce uzyskuje wysoki stopień bieli, który jest wyższy od stopnia bieli uzyskanego w tych samych warunkach za pomocą zawieszin zawierających każdorazowo 1 g/l pojedynczych składników wyżej wymienionej mieszaniny.

Przykład V. Tkaninę wykonaną z włókna poliamidowego typu Nylon 6 nasycy się zawiesziną zawierającą 1 g/l mieszaniny składającej się z 7 części związku o wzorze 3 oraz 3 części związku o wzorze 4 (przykład I). Następnie wyżyna się tkaninę między walcami pozostawiając w niej tyl-

ko 50% cieczy liczonej w stosunku do ciężaru suchej tkaniny i poddaje ją działaniu gorącego powietrza o temperaturze 190°C, trwającemu 30 sekund.

Tkanina poddana takiej obróbce uzyskuje wysoki stopień bieli. Otrzymana biel jest znacznie jaskrawsza od bieli uzyskanej w tych samych warunkach za pomocą zawiesin zawierających każdorazowo 1 g/l pojedynczych składników wyżej wymienionej mieszaniny.

Przykład VI. Tkaninę wykonaną z włókna poliakrylonitrylowego poddaje się działaniu kąpieli użytej w stosunku 1:40 zawierającej 1 g/l chlorku sodowego oraz 0,025 g/l zdyspergowanej mieszaniny składającej się z 1 części związku o wzorze 6 (przykład III) i 9 części związku o wzorze 7 (przykład IV); pH kąpieli nastawia się za pomocą kwasu mrówkowego na 3. Tkaninę bieli się w ciągu 2 godzin w temperaturze 80°C a następnie ogrzewa w ciągu 30 minut do temperatury 100°C.

Po wypłukaniu i wysuszeniu tkanina posiada bardzo wysoki stopień bieli. Otrzymana biel jest wyraźnie bardziej neutralna i dzięki temu odczuwa się ją przyjemniej, niż biel uzyskaną w tych samych warunkach za pomocą zawiesin zawiera-

jących każdorazowo 0,025 g/l pojedynczych składników wyżej wymienionej mieszaniny.

Zastrzeżenia patentowe

5

10

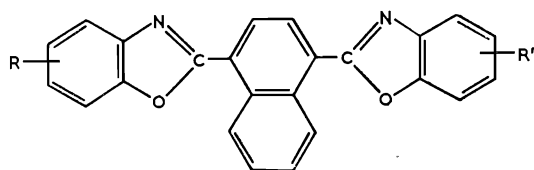
15

20

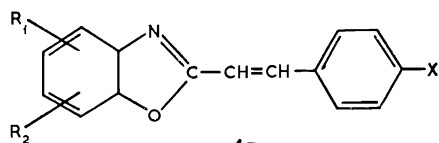
25

1. Sposób optycznego rozjaśniania materiałów włókienniczych wodnymi zawiesinami mieszanin pochodnych benzoksazolu, **znamienny tym**, że stosuje się wodne zawiesiny mieszanin składających się ze związku o wzorze 1, w którym każdy z symboli R i R' oznacza atom wodoru, grupę karboksylową lub grupę karboksylową zestryfikowaną niższym alkoholem zawierającym 1—4 atomów węgla i ze związku o wzorze 2, w którym X oznacza grupę cyjanową, grupę karboksylową lub grupę karboksylową zestryfikowaną niższym alkoholem zawierającym 1—4 atomów węgla a każdy z symboli R₁ i R₂ oznacza atom wodoru lub niższą grupę alkilową albo łącznie oznaczają skondensowany pięcio- lub sześćo-członowy, hydroaromatyczny pierścień karbocykliczny.

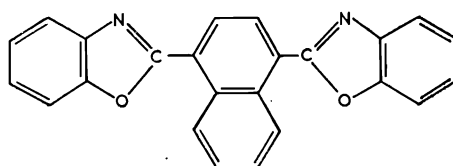
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w stosowanej zawieszynie na 1 część związku o wzorze 1 przypada 0,1—10 części, a zwłaszcza 0,5—1,5 części związku o wzorze 2.



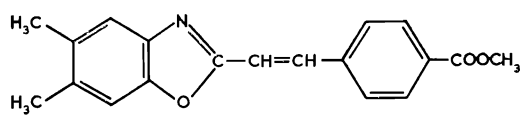
WZÓR 1



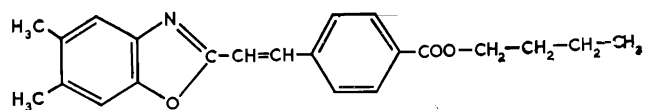
WZÓR 2



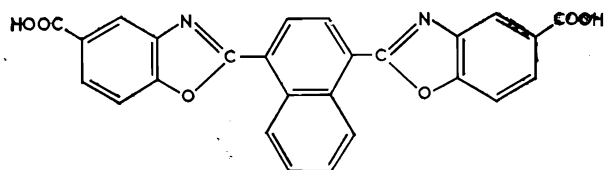
WZÓR 3



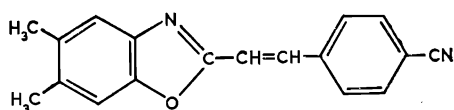
WZÓR 4



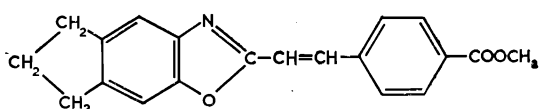
WZÓR 5



WZÓR 6



WZÓR 7



WZÓR 8