

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

51100

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 12.VI.1964 (P 104 860)

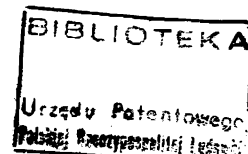
Pierwszeństwo: 19.III.1964 Niemiecka
Republika
Demokratyczna

Opublikowano: 26.IV.1966

Kl. 8m, 1/04

MKP D 06 p 5/02

UKD



Współtwórcy wynalazku: Dr Roland Ohmę, prof. dr Schmitz
Właściciel patentu: Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin,
Berlin (Niemiecka Republika Demokratyczna)

Sposób chemicznego utrwalania barwników na naturalnej lub regenerowanej celulozie

1

Wynalazek dotyczy sposobu wiązania barwników z celulozą, na przykład bawełną, włóknem wiskozowym, sztucznym jedwabiem wiskozowym, lnem lub konopiami przez zastosowanie dwu lub wielofunkcyjnych związków, które wykazują powinowactwo chemiczne z jednej strony do barwnika a z drugiej strony do celulozy.

Wiadomo, że barwniki mające grupy reaktywne, przez reakcję chemiczną z celulożą dają wybarwienie o szczególnej trwałości. Tak barwniki zawierające ugrupowania dwuchlorotrójazynowe, reagują z grupami wodorotlenowymi celulozy przez podstawienie; inne, na przykład barwniki zawierające ugrupowania winylosulfanowe, reagują przez przyłączenie do eterów celulozy. Wytwarzanie dotychczas znanych barwników reaktywnych wymaga z reguły jednej lub kilku operacji, dzięki którym, do barwnika lub jego półproduktu wprowadza się jedną lub kilka grup reaktywnych.

Według wynalazku stwierdzono, że chemiczne wiązanie barwnika z włóknem osiąga się prościej w ten sposób, że w procesie farbowania dodaje się wielofunkcyjne, reaktywne związki, tak zwane utrwalacze, które wchodzi w reakcję chemiczną zarówno z barwnikiem jak i z włóknem. Warunkiem jest wystarczająca rozpuszczalność w wodzie barwnika, jak również istnienie w cząsteczce barwnika dającej się alkilować grupy takiej jak grupa aminowa, alkiloaminowa, fenyloaminowa, merkaptolub sulfonianowa. Grupy takie często są obecne

2

w zwykłych barwnikach handlowych. Tak na przykład wiele barwników azowych zawiera wolne lub jednopodstawione grupy aminowe.

Według wynalazku jako utrwalacze stosuje się związki o ogólnym wzorze 1, w którym jeden z podstawników R_1 , R_2 i R_4 jest grupą wodorotlenową, podczas gdy oba pozostałe oznaczają wodór lub alkil. R_3 oznacza również wodór lub alkil lub też ugrupowanie $—CH_2—N^+(R)_3$. Stojące przy azocie grupy R są prostymi grupami alkilowymi, jak metylowa, etylowa, cykloalkilowa, hydroksyalkilowa lub aralkilowa. Ewentualnie dwie takie reszty alkilowe mogą być zamknięte w pierścieniu. Związki tego typu otrzymuje się łatwo, mianowicie w ten sposób, że fenol, trzy krezole, ksylenole lub inne alkilofenole same lub w mieszaninie z formaldehydem i drugorzędową aminą, łączy się w wodnym roztworze, a następnie w znany sposób tworzy się związki czwartorzędowe na przykład z siarczanem dwumetylu, halogenkami alkili, etylenochlorohydryną lub tlenkami alkilenowymi. Tak otrzymuje się stężone, wodne roztwory wielofunkcyjnych, czwartorzędowych związków amoniowych, które bezpośrednio mogą być wprowadzane jako utrwalacze.

Wymienione wyżej utrwalacze działają alkilującą w temperaturach od 80 do 150°C, zwłaszcza w temperaturze 130°C, w obecności związków zasadowych jak wodorotlenki metali alkalicznych, trzeciorzędowy fosforan sodowy lub wodorotlenki

czteroalkiloamoniowe, na przykład wodorotlenek trójmetylobenzyloamoniowy. Związki te alkilują z jednej strony barwnik, z drugiej strony celulozę, a więc powodują chemiczne utrwalenie barwnika na włóknie celulozowym, zgodnie z równaniem podanym na rysunku, w którym F-NH₂ oznacza barwnik, zawierający grupę aminową, a Celul.-OH oznacza celulozę. W przypadku gdy R₃ oznacza ugrupowanie CH₂N⁺(R)₃, tworzy się inne wiązanie dla barwnika lub celulozy.

Sposobem według wynalazku farbuje się w ten sposób, że do około 1–3-procentowego roztworu, dającego się alkilować barwnika dodaje się utrwalaacz zwłaszcza w równoważnikowych ilościach, jak również dwa lub trzy równoważniki zasady i farbuje się w temperaturze 10 do 70°C w znany sposób, ewentualnie z dodatkiem soli, takich jak siarczan sodowy lub chlorek sodowy z dodatkiem lub bez dodatku mocznika. W wielu przypadkach celowe jest dodawanie alkaliów krótko przed zakończeniem procesu farbowania. Następnie przeprowadza się utrwalanie, jeżeli zachodzi konieczność po pośrednim wysuszeniu przez ogrzewanie wyfarbowanego włókna w temperaturze 80–150°C, korzystnie do 130°C w ciągu 3–10 minut. Utrwalenie termicznie można wykonać za pomocą gorącego powietrza, przegrzanej pary lub podczerwieni. Może się ono jednak również odbywać przez ogrzewanie kąpeli farbiarskiej do temperatury 90 do 100°C. Po utrwaleniu materiał mydli się w temperaturze wrzenia.

Utrwalenie barwnika na włóknie można również prowadzić w ten sposób, że materiał farbuje się w znany sposób wyżej wymienionymi barwnikami, a następnie po pośrednim wysuszeniu wprowadza się tkaninę do kąpeli alkalicznej zawierającej utrwalaacz oraz ewentualnie sole, po czym utrwała się jak wyżej. Chemicznie utrwalone wybarwienia można również otrzymywać w ten sposób, że dające się dwuazować składniki barwnika, które zawierają dalsze grupy ulegające alkilowaniu, na przykład m-fenilenodwuaminę lub 1,5-naftylenodwuaminę najpierw utrwała się na włóknie a następnie na włóknie dwuazuje się i sprzęga. Również w przypadku druku tkanin można stosować utrwalaacz, a mianowicie w ten sposób, że sporządza się mieszaninę dodając wymienione wyżej barwniki, równoważnikowe ilości wymienionego utrwalaacza, wodorotlenków i środka zagęszczającego a tak uzyskaną pastę stosuje się do druku na tkaninie; druk utrwała się termicznie.

Sposób według wynalazku posiada tę zaletę, że pozwala na zastosowanie do barwienia materiałów celulozowych prostych barwników używanych dotychczas tylko do farbowania wełny, przy czym osiąga się trwałości, dorównujące znanym dotychczas wybarwieniom reaktywnym.

W przeciwieństwie do znanych reaktywnych sposobów farbowania, które wymagają specjalnych barwników, można sposobem według wynalazku farbować reaktywnie przy zastosowaniu tradycyjnych barwników. Szczegóły sposobu według wynalazku wynikają z niżej podanych przykładów.

Przykład I: 18,82 g fenolu ($\frac{1}{5}$ mola) rozpuszcza się w 114,2 ml 25,4-procentowego roztworu

dwumetyloaminy ($\frac{3}{5}$ mola). W ciągu 30 minut wkrapla się do tego roztworu w temperaturze 20 do 25°C 52,6 ml 33,6-procentowego roztworu formaliny ($\frac{3}{5}$ mola) i ogrzewa się, mieszając w ciągu 2 godzin w temperaturze 90°C. Całość oziębia się do temperatury 20°C i wkrapla powoli 75,08 g ($\frac{3}{5}$ mola) świeżo przedestylowanego siarczanu dwumetylu, przy czym nie przekracza się temperatury 40°C, następnie miesza się jeszcze w ciągu 2 godzin w temperaturze pokojowej. Po zakończeniu tworzenia się związku czwartorzędowego roztwór reaguje obojętnie. 1,1 ml utrwalaacza zawiera 1 milimol siarczanu 2,4,6-trójdwymetyloaminometylo-fenylotrójmetylometylu. 0,277 g barwnika o wzorze 2 z dodatkiem 1 g mocznika i 1 ml 2n roztworu Na₂CO₃ rozpuszcza się na gorąco w 20 ml wody; tym roztworem farbuje się sztuczny jedwab wiskozowy w ciągu 15 minut w temperaturze 90°C. Kąpiel oziębia się i dodaje 1 ml powyższego roztworu utrwalaacza oraz 0,68 g 40-procentowego wodnego roztworu wodorotlenku trójmetylo-benzyloamoniowego. Po upływie dalszych 15 minut utrwała się w strumieniu gorącego powietrza o temperaturze 130°C, w ciągu 6 do 10 minut, a następnie mydli się w temperaturze wrzenia w ciągu 10 minut. Utrwalanie prowadzi się za pomocą pary przegrzanej o temperaturze 120°C. Stosowanie podczerwieni daje ten sam wynik. Otrzymuje się złotożółte wybarwienie o dużej odporności na pranie.

Przykład II Jak opisano w przykładzie I, z $\frac{1}{5}$ mola fenolu, $\frac{3}{5}$ mola dwumetyloaminy, $\frac{3}{5}$ mola formaliny i $\frac{3}{5}$ mola siarczanu dwumetylu i 132 ml wody jako rozpuszczalnika, sporządza się roztwór utrwalaacza, który w 1,45 ml zawiera 1 milimol siarczanu 2,4,6-trójdwymetyloaminometylo-fenylotrójetyloetylowego. 0,424 g barwnika o wzorze 3 rozpuszcza się z dodatkiem 1 g mocznika w 20 ml wody; w tym roztworze farbuje się tkaninę lnianą w ciągu 15 minut w temperaturze 90°C. Po oziębieniu kąpeli farbiarskiej dodaje się 6 ml wyżej opisanego roztworu utrwalaacza jak również 4 ml 2n NaOH. Farbuje się jeszcze w ciągu 15 minut w temperaturze pokojowej, wyciska, utrwała gorącym powietrzem o temperaturze 130°C w ciągu 10 minut i mydli się w temperaturze wrzenia. Otrzymuje się pomarańczowe wybarwienie o wysokiej odporności na pranie.

Przykład III Jak opisano w przykładzie I, z $\frac{1}{5}$ mola fenolu, $\frac{3}{5}$ mola piperydyny, $\frac{3}{5}$ mola formaliny i $\frac{3}{5}$ mola siarczanu dwumetylu i 175 ml wody, sporządza się roztwór utrwalaacza, który w 1,67 ml zawiera 1 milimol trójfunkcyjnego czwartorzędowego związku amoniowego.

a) 0,291 g barwnika o wzorze 4 z dodatkiem 1 ml 2n roztworu Na₂CO₃ rozpuszcza się w 24 ml wody. Roztworem tym farbuje się tkaninę bawełnianą w ciągu 15 minut w temperaturze 90°C. Po ochłodzeniu dodaje się 1,7 ml powyższego roztworu utrwalaacza oraz 1 ml 2n NaOH, farbuje się jeszcze w ciągu 15 minut o temperaturze 20°C, wyciska i utrwała w ciągu 10 minut gorącym powietrzem o temperaturze 130°C. Następnie mydli się w temperaturze wrzenia. Otrzymuje się żółte wybarwienie o wysokiej odporności na pranie.

b) 0,342 g barwnika o wzorze 5 z dodatkiem 1 g mocznika i 0,5 ml roztworu 2n Na_2CO_3 rozpuszcza się w 15 ml wody. Roztworem tym farbuje się tkaninę z regenerowanej celulozy w ciągu 10 minut, w temperaturze 90 do 100°C. Po oziębieniu dodaje się 1,7 wyżej podanego roztworu utrwalcza-
 cza oraz 1 ml 2n NaOH farbuje się jeszcze w ciągu 15 minut w temperaturze 20°C, wyciska i utrwała w ciągu 5 minut o temperaturze 130°C. Mydlenie prowadzi się w temperaturze wrzenia. Otrzymuje się jasnożółte wybarwienie o dobrej odporności na pranie.

Przykład IV Jak opisano w przykładzie I, z 1,5 mola m-krezolu, $\frac{3}{5}$ mola dwumetyloaminy, $\frac{3}{5}$ mola formaliny oraz $\frac{3}{5}$ mola siarczanu dwumetylu sporządza się utrwalcacz, który w 1,1 ml zawiera 1 milimol siarczanu 2,4,6-trój-dwumetyloaminometylo-3-metylofenylotrójmetylometylowego.

a) 0,774 g barwnika o wzorze 6 z dodatkiem 2 g mocznika i 2 ml 2n roztworu Na_2CO_3 , rozpuszcza się w 20 ml wody. Dodaje się 3,3 ml wyżej wymienionego roztworu utrwalcza i farbuje się tkaninę lnianą z dodatkiem 2 g Na_2SO_4 , w ciągu 20 minut w temperaturze 40°C. Materiał wyciska się i utrwała wybarwienie w ciągu 5 minut w temperaturze 130°C. Następnie mydli się w temperaturze wrzenia. Otrzymuje się rdzawobrunatne wybarwienie o dobrej odporności na pranie.

b) 0,275 g barwnika o wzorze 7 z dodatkiem 0,5 ml 2n roztworu Na_2CO_3 rozpuszcza się w 15 ml wody. Roztworem tym farbuje się tkaninę bawełnianą w ciągu 15 minut w temperaturze 90°C. Po ochłodzeniu dodaje się 1,1 ml wyżej podanego utrwalcza oraz 1 g Na_2SO_4 w 1 ml 2n NaOH, farbuje się jeszcze w ciągu 10 minut w temperaturze 30°C, wyciska i utrwała w ciągu 10 minut w temperaturze 130°C. Po wymydleniu w temperaturze wrzenia otrzymuje się bardzo intensywne wybarwienie barwy czerwonego wina, o wysokiej odporności na pranie.

c) 0,272 g barwnika o wzorze 8 z dodatkiem 0,5 ml 2n roztworu Na_2CO_3 rozpuszcza się w 15 ml wody. Tym roztworem farbuje się sztuczny jedwab wiskozowy w ciągu 10 minut w temperaturze 90°C. Po oziębieniu dodaje się do kąpieli farbiarskiej 1,1 ml wyżej wymienionego utrwalcza i po dodaniu 1 ml 2n KOH farbuje się jeszcze w ciągu 10 minut w temperaturze 30 do 40°C. Następnie materiał wyciska się i utrwała barwnik w ciągu 6 minut w temperaturze 130°C. Po wymydleniu w temperaturze wrzenia otrzymuje się żółte wybarwienie o dobrej odporności na pranie.

Przykład V Jak opisano w przykładzie I, z $\frac{1}{5}$ mola o-krezolu, $\frac{2}{5}$ mola dwumetyloaminy, $\frac{2}{5}$ mola formaliny, $\frac{2}{5}$ mola siarczanu dwumetylu sporządza się roztwór utrwalcza, który w 0,73 ml zawiera 1 milimol siarczanu 2,4-dwu-dwumetyloaminometylo-6-metylofenylo-dwumetylometylu. 0,4 g barwnika o wzorze 9 z dodatkiem 0,5 ml 2n roztworu Na_2CO_3 rozpuszcza się w 15 ml wody. Dodaje się 1 g mocznika, 0,75 ml wyżej wymienionego roztworu utrwalcza jak również 1 ml 2n NaOH i farbuje się tkaninę wiskozową, w ciągu 30 minut w temperaturze 40°C. Tkaninę wyciska się, utrwała w ciągu 10 minut w temperaturze 130°C, mydli

w temperaturze wrzenia i otrzymuje się czerwone wybarwienie o dobrej odporności na pranie.

Przykład VI Jak opisano w przykładzie I, z $\frac{1}{5}$ mola p-krezolu, $\frac{2}{5}$ mola dwumetyloaminy, $\frac{2}{5}$ mola formaliny i $\frac{2}{5}$ mola siarczanu dwumetylu sporządza się roztwór utrwalcza, który w 0,75 ml zawiera 1 milimol siarczanu 2,6-dwu-dwumetyloaminometylo-4-metylofenylo-dwu-metylometylu.

0,45 g barwnika o wzorze 10 z dodatkiem 0,5 ml 2n roztworu Na_2CO_3 rozpuszcza się w 15 ml wody. Roztworem tym farbuje się tkaninę bawełnianą w ciągu 20 minut w temperaturze 90°C. Po oziębieniu dodaje się 0,75 ml wyżej wymienionego roztworu utrwalcza oraz 1 ml 2n NaOH i farbuje jeszcze w ciągu 15 minut w temperaturze 20°C. Tkaninę wyciska się i utrwała wybarwienie w ciągu 5 do 10 minut w temperaturze 130°C. Po wymydleniu w temperaturze wrzenia otrzymuje się niebieskie wybarwienie o wysokiej odporności na pranie.

Przykład VII Jak to opisano w przykładzie I, z 25 g technicznej mieszaniny ksyleneoli (temperatura wrzenia 213 do 221°), 2,5 mola dwumetyloaminy, $\frac{2}{5}$ mola formaliny i $\frac{2}{5}$ mola siarczanu dwumetylu, sporządza się roztwór utrwalcza, który w 0,75 ml zawiera około 1 milimola dwufunkcyjnego, czwartorzędowego związku amoniowego.

0,70 g barwnika o wzorze 11 z dodatkiem 2 g mocznika i 2 ml 2n roztworu Na_2CO_3 rozpuszcza się w 20 ml wody, a następnie dodaje się 2 ml wyżej wymienionego roztworu utrwalcza oraz 4 ml 2n NaOH. Roztworem tym farbuje się tkaninę z włókna ciętego, w ciągu 30 minut w temperaturze 40 do 50°C. Tkaninę wyciska się i suszy. Wyszuszoną tkaninę ogrzewa się w ciągu 10 minut w temperaturze 130°C. Po wymydleniu w temperaturze wrzenia otrzymuje się brunatne wybarwienie o dobrej odporności na pranie.

Przykład VIII Jak to opisano w przykładzie I, z 22 g technicznej mieszaniny krezoli (temperatura wrzenia przy 760 mm Hg 197—206°C), $\frac{3}{5}$ mola dwumetyloaminy, $\frac{3}{5}$ mola formaliny i $\frac{3}{5}$ mola siarczanu dwumetylu sporządza się roztwór utrwalcza.

a) 0,684 g barwnika o wzorze 12 z dodatkiem 2 ml 2n roztworu Na_2CO_3 rozpuszcza się w 2 ml wody. Dodaje się 2 ml utrwalcza i 1 g Na_3PO_4 i farbuje się tkaninę bawełnianą w ciągu 30 minut, w temperaturze 40°C, tkaninę wyciska się i utrwała w ciągu 5 do 10 minut w temperaturze 120 do 130°C. Po wymydleniu w temperaturze wrzenia otrzymuje się czerwono-brunatne wybarwienie o odporności na pranie.

b) Tkaninę farbuje się takim samym barwnikiem jak opisano w przykładzie a) jednakże bez dodatku utrwalcza. Wybarwioną tkaninę suszy się i wprowadza na czas 15 minut do roztworu zawierającego 2 ml wyżej wymienionego utrwalcza i 0,2 g NaOH w 15 ml wody. Tkaninę wyciska się i utrwała w temperaturze 120 do 130°C. Po wymydleniu w temperaturze wrzenia otrzymuje się odporne na pranie bruno-czerwone wybarwienie.

Przykład IX 27 g benzylometyloaminy (0,22 mola) i 6,95 g fenolu (0,074 mola) rozpuszcza się w 50 ml etanolu. W temperaturze pokojowej, przy

silnym mieszaniu wkrapla się 22 ml (0,22 mola) 30-procentowego roztworu formaliny w ciągu 20 minut. Mieszając ogrzewa się następnie w ciągu 2 godzin pod chłodnicą zwrotną. Produkt oziębia się i wkrapla do niego przy ciągłym mieszaniu 20 g (0,22 mola) siarczuanu dwumetylu, w taki sposób, aby temperatura nie przekroczyła 25°C. Otrzymuje się bezbarwny, jednorodny roztwór. W próżni odpędza się etanol, przy czym temperatura nie powinna przekraczać 30°C. 1 ml tak otrzymanego utrwalacza zawiera 1 milimol siarczuanu 2,4,6-trój-metylobenzylaminometylo-fenilo-trój-metylometylo.

0,5 g barwnika, który otrzymuje się z reakcji 1 mola ftalocyjaninocztrosulfochloru z 4 molami kwasu 1,4-dwuaminobenzenu-1-2-sulfonowego, rozpuszcza się z dodatkiem 1 g mocznika i 2 ml 2n roztworu Na_2CO_3 w 24 ml wody. Roztworem tym farbuje się sztuczne włókno wiskozowe w ciągu 15 minut w temperaturze 100°C. Kąpiel oziębia się i dodaje 4 ml wyżej wymienionego utrwalacza. Włókno farbuje się jeszcze w ciągu 20 minut w temperaturze 20°C, następnie dodaje się 3 ml 2n NaOH, pozostawia w ciągu 5 minut w kąpeli, wyciska i utrwała w temperaturze 130°C w ciągu 10 minut. Po wymydleniu w temperaturze wrzenia otrzymuje się niebieskozielone wybarwienie o dobrej odporności na pranie.

Przykład X 0,108 g 1,3 dwuaminobenzenu z dodatkiem 1,5 ml 2n NaOH rozpuszcza się w 10 ml wody. Do tego roztworu dodaje się 0,55 ml utrwalacza opisanego w przykładzie I i farbuje się tkaninę bawełnianą w ciągu 10 minut w temperaturze 30°C. Następnie tkaninę wyciska się i utrwała w ciągu 10 minut w temperaturze 130°, po czym mydli się w temperaturze wrzenia. Wybarwienie dwuazuje się za pomocą roztworu 0,07 g NaNO_2 i 1,5 ml 2n HCL w 8 ml wody u ciągu 10 minut w temperaturze 0°C i wybarwienie wywołuje się w roztworze 0,144 g β -naftolu i 2 ml 2n NaOH w 5 ml wody. Tkaninę mydli się w temperaturze wrzenia. Otrzymuje się rdzawobrunatne wybarwienie o wysokiej odporności na pranie.

Przykład XI 0,350 g barwnika o wzorze 13 rozpuszcza się w 15 ml wody, dodaje się 1 g mocznika, 1 g NaCl oraz 3 ml utrwalacza opisanego w przykładzie I oraz 6 ml 2n NaOH i farbuje się tkaninę ze sztucznego jedwabiu wiskozowego w ciągu 10 do 15 minut w temperaturze 100°C. Następnie mydli się ją w temperaturze wrzenia. Otrzymuje się wybarwienie barwy czerwonego wina o dobrej odporności na pranie. Po obróbce wybarwienia związkami miedzi otrzymuje się czerwono-fioletowe, bardzo intensywne wybarwienie o dobrej odporności na pranie.

Przykład XII 1,58 g barwnika o wzorze 14 z dodatkiem 4 ml 2n roztworu Na_2CO_3 rozpuszcza się w 20 ml wody. Roztworem tym farbuje się sztuczny jedwab wiskozowy w ciągu 15 minut w temperaturze 100°C. Kąpiel oziębia się, dodaje 3 ml utrwalacza opisanego w przykładzie I i 3 ml 2n NaOH i farbuje się jeszcze w ciągu 15 minut w temperaturze 20°C. Tkaninę wyciska się i utrwała w ciągu 5 minut w temperaturze 130°C. Po wymydleniu w temperaturze wrzenia otrzymuje

się niebieskie wybarwienie o dobrej odporności na pranie.

Przykład XIII 0,430 g barwnika o wzorze 15 z dodatkiem 1 ml 2n roztworu Na_2CO_3 rozpuszcza się w 15 ml wody. W tym roztworze farbuje się tkaninę ze sztucznego jedwabiu wiskozowego w ciągu 10 minut w temperaturze 90°C. Kąpiel oziębia się i dodaje 1,5 ml opisanego w przykładzie I utrwalacza i 2 ml 2n NaOH farbuje jeszcze 15 minut w temperaturze 20 do 30°C. Tkaninę wyciska się, suszy i utrwała w temperaturze 130°C w ciągu 10 minut. Po wymydleniu w temperaturze wrzenia, otrzymuje się ciemnobłękitne wybarwienie o dobrej odporności na pranie.

Przykład XIV 0,274 g barwnika o wzorze 16 rozpuszcza się w 6 ml wody i dodaje 4 ml opisanego w przykładzie I utrwalacza. Roztwór ten miesza się z roztworem 0,5 alginianu sodowego w 25 ml wody. Do roztworu dodaje się jeszcze 3 ml 30-procentowego NaOH i drukuje tkaninę bawełnianą. Po upływie 5 do 15 minut, druk utrwała się gorącym powietrzem w temperaturze 130°C, w ciągu 10 minut. Tkaninę mydli się w temperaturze wrzenia. Otrzymuje się fioletowe wybarwienie o dobrej odporności na pranie.

Przykład XV 0,360 g barwnika o wzorze 17 rozpuszcza się w 6 ml wody, dodaje 5 ml utrwalacza opisanego w przykładzie I i miesza się z roztworem 0,5 g alginianu sodowego w 25 ml wody. Do roztworu dodaje się jeszcze 3 ml 30-procentowego NaOH i drukuje tkaninę ze sztucznego jedwabiu wiskozowego. Po upływie 15 minut, druk utrwała się w ciągu 10 minut w temperaturze 130°C. Jedwab mydli się w temperaturze wrzenia i otrzymuje się wybarwienie barwy czerwonego wina o dobrej odporności na pranie.

Przykład XVI Reakcji poddaje się $\frac{1}{3}$ mola fenolu jak opisano w przykładzie I z $\frac{3}{5}$ mola dwumetyloaminy i $\frac{3}{5}$ mola formaliny, następnie dodaje się $\frac{3}{5}$ jodku metylu i miesza się w ciągu 3 godzin w temperaturze 35°C aż do całkowitego rozpuszczenia. Otrzymuje się 170 ml utrwalacza, zawierającego $\frac{1}{5}$ mola 2,4,6-trój-dwumetylo-amino-metylo-fenilo-trójmetylojodku.

W celu utrwalania barwników na celulozie postępuje się w sposób opisany w przykładzie II.

Przykład XVII Do roztworu $\frac{1}{5}$ mola dwuetanolo-aminy w 58 ml wody dodaje się $\frac{1}{5}$ mola fenolu i wkrapla się w temperaturze pokojowej $\frac{3}{5}$ mola formaliny. Po dwóch godzinach mieszania w temperaturze 90°C wkrapla się w temperaturze 20°C $\frac{3}{5}$ mola siarczuanu dwumetylu i miesza się jeszcze w ciągu 1 godziny. Otrzymuje się 220 ml utrwalacza, który zawiera $\frac{1}{5}$ mola siarczuanu 2,4,6-trój-(dwu- β -hydroksyetyloaminometylo)-fenilo-trój-metylometylowego. W celu utrwalania barwników na celulozie postępuje się jak opisano w przykładzie II.

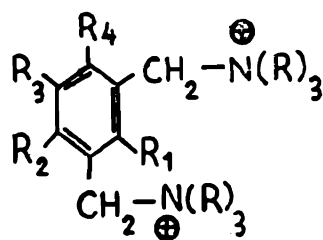
Przykład XVIII Postępuje się jak opisano w przykładzie XVII i dodaje jako środek alkilujący $\frac{3}{5}$ mola etylenochlorohydryny w temperaturze 20°C. Po dniach 4 stania w temperaturze 20°C utrwalacz jest gotowy do użytku. Zawiera on w 212 ml $\frac{1}{5}$ mola 2,4,6-trój-(dwu- β -hydroksyetyloaminometylo-), fenolo-trój- β -hydroksyetylochloru.

W celu utrwalenia barwników na celulozie postępuje się jak opisano w przykładzie II.

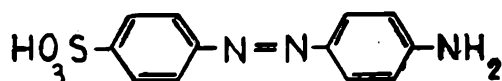
Zastrzeżenie patentowe

Sposób chemicznego utrwalania barwników na naturalnej lub regenerowanej celulozie, **znamien-ny tym**, że do barwników, które zawierają jedną lub kilka, dających się alkilować grup, zwłaszcza grupy aminowe, fenyloaminowe lub alkiloaminowe i które są rozpuszczone w alkalicznych kąpielach farbiarskich lub alkalicznych pastach do drukowa-

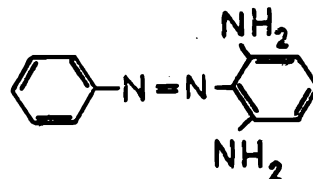
nich środków alkilujących o ogólnym wzorze 1, w którym jeden z podstawników R_1 , R_2 , R_4 oznacza grupę hydroksylową, a pozostałe dwa podstawniki wódór lub grupę alkilową, a R_3 oznacza wódór, grupę alkilową lub grupę $-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{R})_3$, natomiast stojące przy azocie podstawniki R oznaczają grupę alkilową ewentualnie z zamknięciem pierścienia, zwłaszcza grupę metylową, etylową, cykloalkilową, hydroksyalkilową lub aralkilową, i ewentualnie po pośrednim wysuszeniu, **wybarwienie utrwała się** na włóknie termicznie w temperaturze od 80 do 150°C, najkorzystniej w temperaturze 130°C.



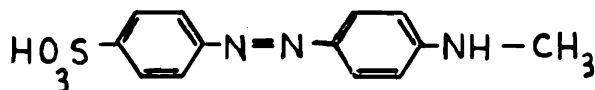
Wzór 1



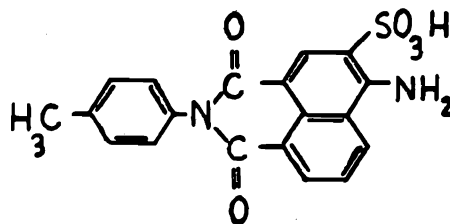
Wzór 2



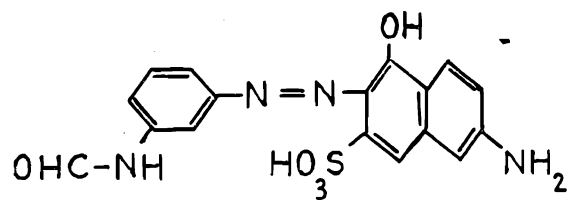
Wzór 3



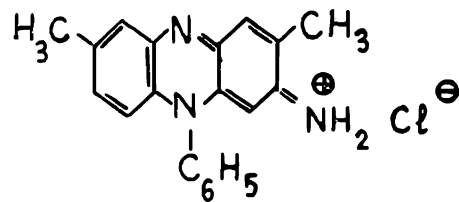
Wzór 4



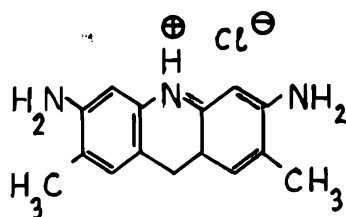
Wzór 5



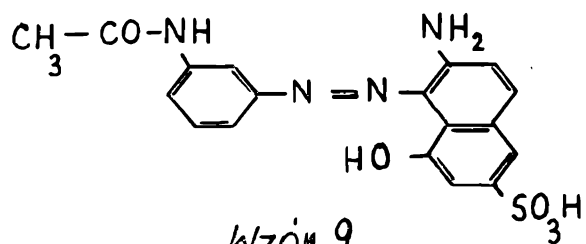
Wzór 6



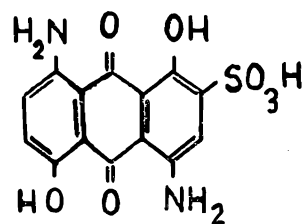
Wzór 7



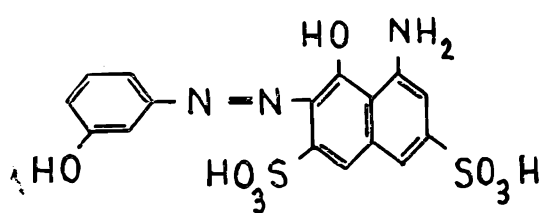
Wzór 8



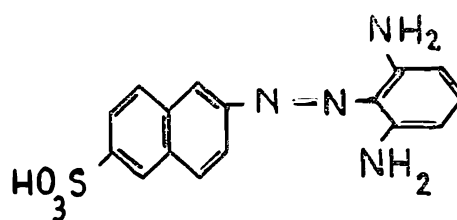
Wzór 9



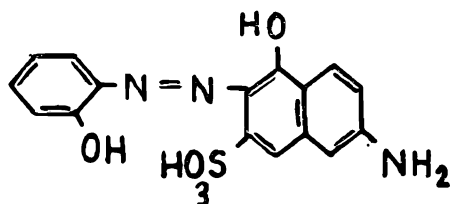
Wzór 10



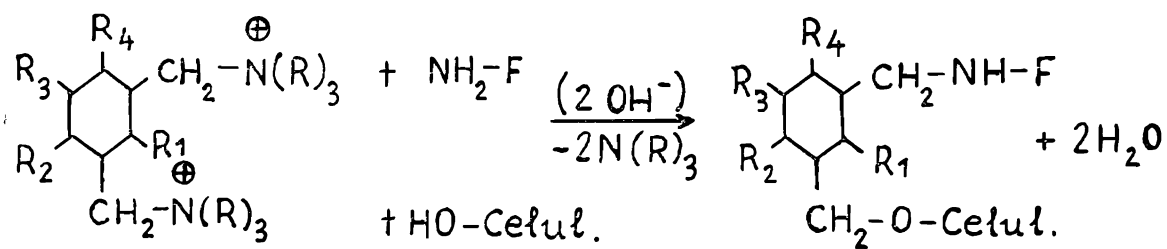
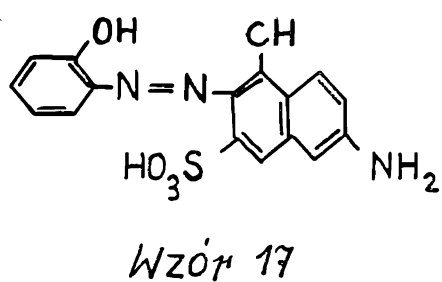
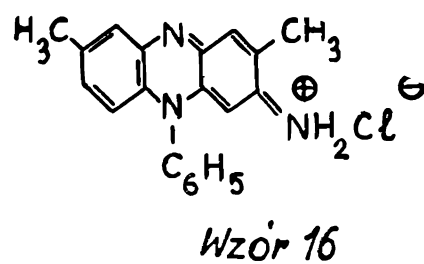
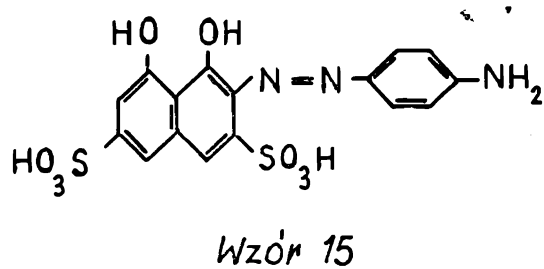
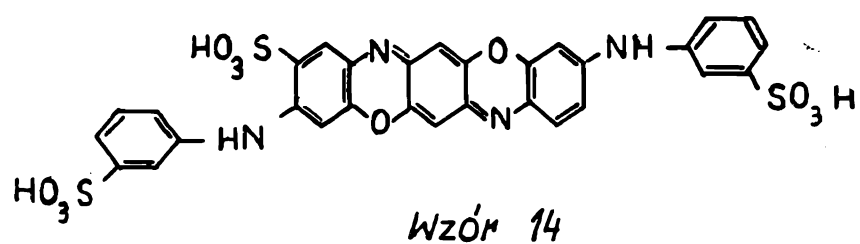
Wzór 11



Wzór 12



Wzór 13



Równanie