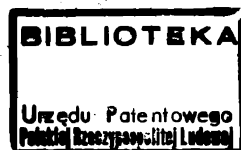




D06p 3/14



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 44180

Kl. 8 m, 1/03

Ciba Societ  Anonyme

Bazyleja, Szwajcaria

Sposób barwienia wełny oraz preparaty do stosowania tego sposobu

Patent trwa od dnia 12 listopada 1959 r.

Pierwszeństwo: 14 listopada 1958 r. (Szwajcaria).

Można korzystnie barwi  wełn  barwnikami, ewentualnie nawet w obecności innych w łkien, jeżeli barwienie prowadzi się w kąpielach, które zawierają s rodek ochraniający wełn , wykazujący powinowactwo do w łkien i sześciometylenoczteroaminę i które przynajmniej w początkowej fazie procesu barwienia reagują kwaśno.

W niniejszym sposobie wełn  barwi się barwnikami do wełny. Mogą one należeć do różnych klas barwników, zwi szcza do klasy kwaśnych barwników azowych, albo kwaśnych barwników antrachinonowych. Spośród barwników azowych w pierwszym rz dzie wchodz  w rachubę barwniki monoazowe. Jako szczególnie korzystne w niniejszym sposobie okazały się kompleksy chromu albo kobaltu z barwnikami monoazowymi, które na atom kompleksowo związanego metalu zawierają więcej aniżeli jedną cz steczk  barwnika, przy czym co najmniej jedna cząsteczka barwnika jest wolna od grup kwasu sulfonowego i grup kwasu karboksylowego, nie biorących udziału w tworzeniu kompleksu.

Atom metalu ci kiego może być przy tym związany z dwoma różnymi albo jednakowymi cząsteczkami barwnika. Tworzącą kompleksy grup  barwników może być np. ugrupowanie o-oksy-o'-aminoazowe, o-oksy-o'-karboksyzowe albo korzystnie o,o'-dwuoksyzowe. W ostatnich latach poznano dużą ilość barwników, które wchodz  w rachubę w niniejszym sposobie.

Tego rodzaju barwnikami barwi się wełn  wedlug niniejszego sposobu, w obecności s rodka ochraniającego wełn , wykazującego powinowactwo do w łkna. Należy pod tym rozumieć związki nie mające charakteru barwnika, które jeżeli stosuje się same, a nie jak w niniejszym sposobie w obecności sześciometylenoczteroaminy, są zdolne w mniejszym lub większym stopniu ciągnąc na wełnę i które w opisanych warunkach mogą przeszkodzi  albo przynajmniej znacznie obni y  ciągnięcie na wełnę substancjiowych barwników do bawełny. Te s rodki ochraniające wełn  mogą wykazywa  całkiem różny skład chemiczny. Zgodnie z celem zawie-

rają one grupy tworzące sole, np. grupę HO-, HS- albo HO₂S-. W rachubę wchodzi np. związki następującego rodzaju:

- a) produkty kondensacji kwasów alkilonaftalenosulfonowych z benzoiną,
- b) tiofenole albo fenole, które przeprowadzono w związki rozpuszczalne w wodzie na drodze reakcji z siarczkami, siarczynami albo siarczynoformaldehydem (np. z odpowiednimi związkami alkaliów albo amonowymi) albo przez sulfonowanie,
- c) produkty kondensacji haloidków benzylu z kwasami naftalenosulfonowymi,
- d) tanina,
- e) produkty reakcji formaldehydu z kwasami naftalenosulfonowymi,
- f) kompleksowe związki metali grupy siarkowodorowej, jak antymon albo cyna i siarkowane fenole, które są tu bardziej odpowiednie. Te ostatnie można wytworzyć na drodze reakcji fenoli z alkaliami, albo metalami ziem alkalicznych w obecności siarki,
- g) sulfonowane produkty kondensacji związków oksyarylowych i formaldehydu, zwłaszcza te, które otrzymuje się przez kondensację związków oksyarylowych szeregu benzenowego, jak fenolu albo krezolu z formaldehydem, przez sulfonowanie i powtórłą kondensację produktu sulfonowania z formaldehydem.

Tego rodzaju środki są dobrze znane (patrz na przykład Diserens „Najnowsze postępy w stosowaniu barwników“, tom II (1949), str. 468—475 i 500—503; niemiecki opis patentowy nr 562.502).

Kąpiel farbiarska musi przynajmniej w początkowej fazie procesu barwienia reagować kwaśno. Wymaganą kwaśną reakcję uzyskuje się przez dodanie do kąpeli farbiarskiej kwasu octowego. Ponieważ sześciometylenoczteroamina podczas barwienia wydziela bez przerwy amoniak, przeto równocześnie podnosi się wartość pH kąpeli farbiarskiej, a tym samym i wełny. Stosując normalne ilości kwasu octowego do barwienia, z kwaśnych kąpeli możliwe jest takie prowadzenie procesu barwienia, że nawet przy stosunkowo długim czasie barwienia wartość pH nie wzrasta znacznie powyżej 7, tak, że z całą pewnością można uniknąć uszkodzenia włókien wełnianych, z powodu zbyt wysokiej alkalizności.

Ilość dodawanego do kąpeli farbiarskiej środka ochraniającego wełnę wykazującego powinowactwo do włókien może wahać się w dość

szerokich granicach. Może ona wynosić na przykład około 0,3—3% w odniesieniu do ciężaru barwionego materiału włókiennego. Ilość sześciometylenoczteroaminy należy dobrać odpowiednio do ilości środka ochraniającego oraz do ilości kwasu, jednak i w tym przypadku istnieją dość szerokie granice; w ramach których nie tylko można stosować sposób, ale i uzyskać korzystne wyniki. Jako ogólną zasadę postępowania można przyjąć to, że na 1 część środka ochraniającego wprowadza się co najmniej 0,5 części, a powyżej 5 części sześciometylenoczteroaminy.

Poza tym wełnę można barwić w zwykły sposób. Wełnę można obrabiać w stanie luźnym lub jako czesankę, przędzę, pasma albo kawałki. W niniejszym sposobie nie stosuje się ochrony włókien wełnianych przed barwnikami do wełny, lecz przede wszystkim osiąga się znaczne polepszenie wyrównania wybarwienia i doskonale przenikanie barwnika za pomocą produktów o składzie podanym pod b) i f).

Szczególne korzyści daje sposób barwienia włókien mieszanych wełny i celulozy, a przede wszystkim barwienie tak zwanej półwełny. Umożliwia on bez trudności równoczesne barwienie wełny za pomocą barwników do wełny i włókien zawierających celulozę za pomocą barwników bezpośrednich. Odpowiednio do tego, równoczesne barwienie celulozy za pomocą barwników bezpośrednio ciągnących na włókno, a wełny za pomocą barwników do wełny, stanowi szczególnie korzystną odmianę stosowania niniejszego sposobu, który jest znamieny tym, że wybarwia się w kąpielach, które zawierają wykazujące powinowactwo do włókien środki zabezpieczające wełnę oraz sześciometylenoczteroaminę i które co najmniej w początkowej fazie procesu barwienia reagują kwaśno.

Co się tyczy barwników do wełny i środków ochraniających wełnę, wykazujących powinowactwo do włókna, obowiązuje także i w tym przypadku to, co powiedziano poprzednio, dotyczy to również dodatku kwasu i stosunków ilościowych substancji zawartych w kąpeli farbiarskiej. Szczególnie dobrze nadają się tu środki ochraniające wełnę o składzie podanym powyżej pod e). Włókna celulozowe, które barwi się razem z wełną, mogą składać się z naturalnej celulozy, jak len albo bawełna, albo z celulozy regenerowanej, jak jedwab sztuczny albo włókno cięte. Do tego dochodzi jednak wyraźny efekt ochrony, dzięki czemu zapobiega się ciągnięciu na wełnę substancyjnych barwników do wełny przez wymienione środki

ochraniające wełnę. Efekt ten jest jednak możliwy do osiągnięcia tylko w obojętnej do słabo alkalicznej kąpieli. W żadnym przypadku nie należy jednak oczekiwać, że ulegnie on jeszcze wzmocnieniu w kwaśnej kąpieli i w obecności sześciometylenoczeroaminy z tym, że barwienie włókien celulozowych za pomocą substancyjnych barwników do bawełny będzie odbywało się bez przeszkód.

Korzystnie dobiera się barwniki bezpośrednio ciągnące na włókno, które już z natury cechują się słabym powinowactwem do wełny. Przy barwieniu półwełny najczęściej dąży się do otrzymania możliwie jednakowego odcienia dla obydwu włókien. Stosując sposób według wynalazku osiąga się to znacznie łatwiej, ponieważ w tym przypadku wybarwia się obydwa włókna, przy czym praktycznie biorąc na każdy rodzaj włókna ciągnie barwnik, ale ciągnie tylko określony barwnik na odpowiednie włókno, tak że barwnik do wełny nie utrzuca się na włóknie celulozowym, zaś barwnik bezpośrednio ciągnący na włókno bawełny nie utrzuca się na wełnie. Właśnie z tego powodu nie było w zwyczaju równoczesne barwienie obydwu włókien we wrzącej kąpieli farbiarskiej, zakwaszonej kwasem octowym, ponieważ według dotychczasowych metod barwnik bezpośrednio ciągnący, także częściowo ciągnie na włókna wełny. Z tych powodów na ogół chętniej barwiono równocześnie obydwa włókna w kąpieli farbiarskiej obojętnej do słabo alkalicznej.

Metoda ta ma jednak tę wadę, że w takich kąpielach farbiarskich często trudno jest osiągnąć wymagany wzór ponieważ ciągnięcie na wełnę barwnika do bawełny jest trudne do kontrolowania. Różnice wartości pH w stężeniu elektrolitu, temperatury i czasu kąpieli wpływają bardzo silnie na wynik. Poza tym istnieją pewne rodzaje towarów, na przykład plusz Mohair, które nie znoszą barwienia w środowisku obojętnym. Ogólnie biorąc chwyt i stan wełny nie utrzymują się w dobrym stanie, jeśli barwi się według tradycyjnych, obojętnych metod. Także w takich kąpielach trzeba często stwierdzać tak zwane przegotowanie barwników, pod czym rozumie się zniszczenie barwnika na skutek wpływów redukujących. W celu uniknięcia tej wady było się zmuszonym wstępnie barwić w znany sposób, tak zwaną metodą dwukąpielową, najpierw wełnę w kąpieli kwaśnej za pomocą kwaśnych barwników do wełny, a następnie w świeżej kąpieli, która zawiera barwniki do bawełny, sól glauber-

ską i jeden z wyżej wymienionych środków ochraniających wełnę. Barwienie to odbywało się najczęściej w temperaturze około 80°C, w celu pokrycia włókien celulozowych. Ta niska temperatura miała również przeciwdziałać w tych obojętnych warunkach barwieniu wełny przez barwnik do bawełny.

W przeciwieństwie do tego niniejszy sposób jest prosty, ponieważ obydwa rodzaje włókna barwi się jednocześnie i tylko w jednym zabiegu. Jeżeli to jest konieczne włóknom wełny albo celulozy albo obydwu tym włóknom nadaje się odcień za pomocą odpowiednich barwników. Poza tym w ten sposób można otrzymać w jednej kąpieli bardzo jasne efekty dwubarwne, na przykład przez stosowanie czerwonego barwnika do barwienia wełny, a do włókien celulozowych niebieskiego barwnika do bawełny.

W celu polepszenia odporności wybarwień na obróbkę moką można odpowiednio do wymagań przeprowadzić w znany sposób obróbkę dodatkową za pomocą środka polepszającego odporność wybarwień na obróbkę moką, na przykład produktu kondensacji dwucyjandwuamidu z formaldehydem.

Zamiast oddzielnego dodawania do środka ochraniającego wełnę i sześciometylenoczeroaminy kąpieli farbiarskiej można substancję tę również utrwalic przez zmieszanie z nadajacymi się do użycia i odpowiednimi do przeprowadzenia niniejszego sposobu preparatami. Korzystne stosunki ilościowe dla takich mieszanin można odczytać z dalszych danych.

W poniższych przykładach części oznaczają części wagowe, o ile nic innego nie zaznaczono, procenty oznaczają procenty wagowe, a temperatury podano w °C.

Przykład I. Otrzymuje się preparat przez zmieszanie 1 części produktu kondensacji kwasu naftalenosulfonowego z formaldehydem z 2 częściami sześciometylenoczeroaminy.

100 części przędzy wełnianej nawiniętej krzyżowo na szpulę traktuje się wstępnie przez 15 minut w temperaturze 50° za pomocą roztworu, który zawiera 5 części 40%-ego kwasu octowego i 3 części powyższego preparatu w 3000 częściach wody. Następnie dodaje się roztwór zawierający 0,5 części kompleksowego związku chromu (1:2 kompleks) barwnika o wzorze 1 ogrzewa się przez 30 minut aż do wrzenia i wybarwia dalej jeszcze przez 40 minut w temperaturze wrzenia. Wełna jest bardziej równomiernie i lepiej wybarwiona, aniżeli bez użycia powyższego preparatu.

Zamiast przędzy można w wyżej podany sposób barwić materiał wełniany, na przykład czysto wełnianą gabardynę, otrzymując następnie bardzo równe wybarwienie i dobrze wybarwiony towar.

Zamiast wyżej wymienionego preparatu można również stosować preparat składający się z 2 części sześciometylenoczteroaminy i 1 części siarkowanego fenolu. Środek ochraniający wełnę i sześciometylenoczteroaminę można dodawać do kąpeli również pojedynczo.

Poza tym zamiast wyżej wymienionego preparatu można stosować preparat składający się z 2 części sześciometylenoczteroaminy i 1 części kompleksowego związku cyny z siarkowanym fenolem, otrzymanego według danych z przykładu II z niemieckiego opisu patentowego nr 562502.

Przykład II. Kąpiel, która w 3000 części wody zawiera 100 części materiału wełnianego, 5 części 40%-ego kwasu octowego i 3 części preparatu opisanego w pierwszym albo w ostatnim ustępie przykładu I, doprowadza się do temperatury wrzenia, przerywa przejściowo doprowadzanie ciepła, następnie dodaje wodny roztwór 3 części kompleksowego związku kobaltu (1:2-kompleks) barwnika o wzorze 2 i utrzymuje kąpiel w temperaturze wrzenia przez 30 minut. Otrzymuje się równomierne i dobre wybarwienie koloru czerwieni bordeaux.

Zamiast kompleksowych związków kobaltu można stosować także inne barwniki do wełny, na przykład barwnik o wzorze 3, barwnik o wzorze 4, 1:2-kompleks kobaltu barwnika o wzorze 5, 1:2-kompleks chromu barwnika o wzorze 6, 1:2-kompleks chromu barwnika o wzorze 7, 1:2-kompleks kobaltu barwnika o wzorze 8, kompleks kobaltu barwnika o wzorze 9, 1:2-kompleks kobaltu barwnika o wzorze 10, barwnik o wzorze 11.

Przykład III. Do kąpeli, która w 4000 częściach wody zawiera 40 części krystalicznego siarczanu sodowego, 6 części 40%-ego kwasu octowego i 3 części preparatu o składzie opisanym w pierwszym ustępie przykładu I, wprowadza się w temperaturze 50°C 100 części półwełny (osnowa z wiskozowego włókna ciętego, wątek z czysto wełnianej przędzy Boucle), kąpiel utrzymuje się przez 15 minut w tej temperaturze i dodaje roztwór następujących dwóch barwników w małej ilości wody:

- a) 1:2 kompleks chromu barwnika o wzorze 12,
- b) barwnik o wzorze 13.

Z kolei ogrzewa się przez 30 minut do temperatury wrzenia i wybarwia dalej, gotując przez godzinę. Otrzymuje się równomierne czerwone wyfarbowanie. Dodatki dające odcienie jednego albo drugiego barwnika można dodać w każdej chwili w sposób przyjęty przy barwieniu, przy czym wybarwienie jest równe. Barwnik a) jest praktycznie utrwalony wyłącznie na wełnie, zaś barwnik b) praktycznie wyłącznie na włóknie ciętym.

Zamiast kombinacji barwników a) i b) można również stosować barwniki do wełny z kolumny I z przynależnymi do niej bezpośrednio ciągnącymi barwnikami z kolumny II poniższej tabeli w sposób podany do barwienia półwełny, przy czym albo otrzymuje się jednokolorowe odcienie barw (Nr 1 do 6) na obydwu materiałach włóknistych albo bardzo czyste efekty dwubarwne (Nr 7 do 10).

Przykład IV. Pracuje się według jednego z przykładów I do III, stosuje się jednak zamiast podanych tam preparatów, takie, które zawierają na 2 części sześciometylenoczteroaminy 1 część jednego z poniżej wymienionych produktów:

1. tanina,
2. produkt kondensacji chlorku trójchlorobenzylu i 2-oksynaftalenu sulfonuje się i zobojętnia roztworem wodorotlenku sodowego,
3. mieszaninę fenolu i p-krezolu poddaje się reakcji z formaldehydem, produkt sulfonuje się i poddaje jeszcze raz reakcji z formaldehydem, po czym zobojętnia amoniakiem,
4. mieszaninę dwóch moli fenolu i jednego mola p-oktylofenolu kondensuje się z 1,75 mola formaldehydu, produkt reakcji sulfonuje się, kwas sulfonowy poddaje się jeszcze raz reakcji z formaldehydem i w końcu zobojętnia amoniakiem,
5. mieszaninę dwóch moli kwasu salicylowego i jednego mola oktylofenolu poddaje się reakcji w sposób opisany pod 4,
6. mieszaninę dwóch moli fenolu i jednego mola dodecylofenolu poddaje się reakcji w sposób opisany pod 4.

Przykład V. Kąpiel, która w 3000 częściach wody zawiera 3 części preparatu, otrzymanego przez zmieszanie 1 części komplekso-

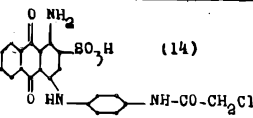
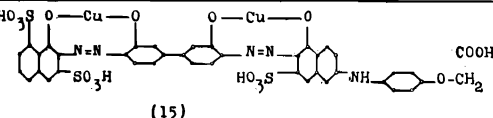
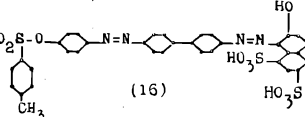
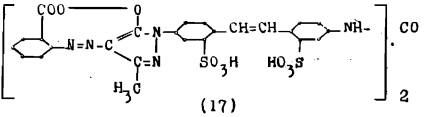
wego związku cyny z siarkowanym fenolem, otrzymanego według danych z przykładu II niemieckiego opisu patentowego nr 562502, z dwoma częściami sześciometylenoczteroaminy, 5 części 40%-ego kwasu octowego i 100 części materiału wełnianego doprowadza się do temperatury wrzenia, przerywa przejściowo dopływ ciepła, następnie dodaje wodny roztwór 0,2 części związku chromu, w którym każda cząsteczka obydwu barwników o wzorze 24 i 25 związana jest kompleksowo z atomem chromu. Następnie kąpiel utrzymuje się w ciągu 30 minut w temperaturze wrzenia. Materiał wełniany jest wybarwiony na równomierny niebieskawo-szary kolor i wykazuje dobrą wybarwienie.

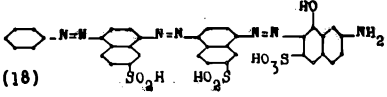
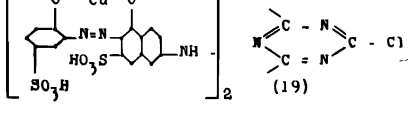
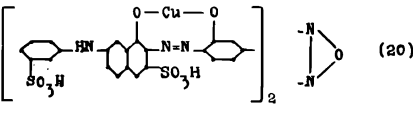
Zastrzeżenia patentowe

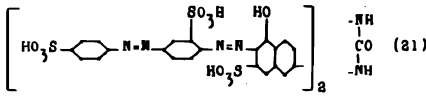
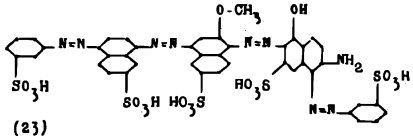
1. Sposób barwienia wełny za pomocą barwników do wełny, ewentualnie nawet w obecności innych włókien, znamieny tym, że barwi się w kąpielach, które zawierają środki ochraniające wełnę, wykazujące powinowactwo do włókien, oraz sześciometylenoczteroaminę i które co najmniej na początku procesu farbowania reagują kwaśno.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że kąpiele farbiarskie, jako środki ochraniające wełnę, wykazujące powinowactwo do włókien, zawierają tiofenole albo fenole, które przeprowadzono w postać rozpuszczalną w wodzie przez reakcję z siarczkiem alkalicznym, siarczynem alkalicznym, siarczynoformaldehydem albo przez sulfonowanie.
3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że kąpiele farbiarskie, jako środki ochraniające wełnę, wykazujące powinowactwo do włókien, zawierają kompleksowe związki metali grupy siarkowodorowej i siarkowanych fenoli.
4. Sposób według zastrz. 1—3, znamieny tym, że wełnę barwi się barwnikami monoazowymi, zawierającymi chrom albo kobalt, które na atom kompleksowo związanego metalu zawierają dwie cząsteczki barwnika.
5. Sposób według jednego z zastrz. 1—4, znamieny tym, że równocześnie z wełną barwi się bezpośrednio ciągnącymi barwnikami włókna zawierające celulozę.
6. Sposób według zastrz. 5, znamieny tym, że kąpiele farbiarskie zawierają, jako wykazujące powinowactwo do włókna środki ochraniające wełnę, produkty reakcji formaldehydu z kwasami naftalenosulfonowymi.
7. Sposób według jednego z zastrz. 5 i 6, znamieny tym, że barwi się półwełnę.
8. Sposób według zastrz. 1—7, znamieny tym, że kąpiel farbiarską na początku procesu barwienia nastawia się na odczyn kwaśny za pomocą kwasu octowego.
9. Odpowiednie odporne preparaty do stosowania sposobu według zastrz. 1—8, znamienne tym, że zawierają wykazujące powinowactwo do włókien środki ochraniające wełnę, zwłaszcza te według jednego z zastrz. 2, 3 i 6 oraz sześciometylenoczteroaminę.

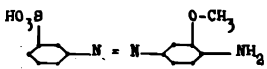
CIBA Société Anonyme

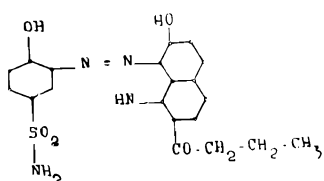
Zastępca: inż. J. Felkner
rzecznik patentowy

Nr	I Barwnik do wełny	II Barwnik bezpośrednio ciągnący	Kolor
1	 (14)	 (15)	niebieski
2	 (16)	Barwnik o wzorze (13)	czerwony
3	Barwnik o wzorze (11)	 (17)	żółty
4	1:2 kompleks chromowy barwnika o wzorze (7)	mieszanina składająca się z około 83% barwnika o wzorze (17) i 17% produktu kondensacji 2 moli kwasu dehydrotoluidynomonosulfonowego i 1 mola kwasu 4,4'-dwinitrostilbeno-2,2'-dwsulfonowego, kondensacja w żużu sodowym pod ciśnieniem, dodatkowe utlenianie podchlorynem.	żółty

Nr	I Barwnik do wełny	II Barwnik bezpośrednio ciągnący	Kolor
5	1:2 kompleks chromowy barwnika o wzorze (6)	Mieszanina składająca się z około 75% barwnika o wzorze  (18) i 25% barwnika o wzorze  (19)	fiolowo - brązowy
6	1:2 kompleks kobaltowy barwnika o wzorze (8)	Mieszanina składająca się z około 55% barwnika o wzorze  (20) i 45% barwnika o wzorze (18)	niebiesko - zielony

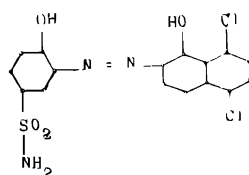
Nr	I Barwnik do wełny	II Barwnik bezpośrednio ciągnący	Kolor
7	1:2 kompleks kobaltowy barwnika o wzorze (9)	 (21)	Wełna: szary Włókna celulozowe: czerwone
8	1:2 kompleks kobaltowy barwnika o wzorze (22)	 (23)	Wełna: czerwono-brunatny Włókna celulozowe: zielone
9	1:2 kompleks kobaltowy barwnika o wzorze (5)	Barwnik o wzorze (20)	Wełna: żółty Włókna celulozowe: szary

Nr.	I. Barwnik do wełny	II. Barwnik bezpośrednio ciągnący	Kolor
10	1:2 kompleks kobaltowy barwnika o wzorze (10)	Produkt kondensacji 2 moli barwnika o wzorze  1 1 mola kwasu 4,4'-dwunitrostilbena-2,2'-diwulfonowego, kondensacja w żużlu sodowym pod ciśnieniem, dodatkowe utlenianie podchlorynem	Wełna: oliwkowo-zielony Włókna celulozowe: pomarańczowy
11	1:2 kompleks chromowy (kompleks mieszany) o składzie podanym w przykładzie V	Barwnik bezpośrednio ciągnący o składzie podanym powyżej pod 10 II.	Wełna: szary Włókna celulozowe: pomarańczowy
12	1:2 kompleks chromowy (kompleks mieszany) o składzie podanym w przykładzie V	Barwnik o wzorze (21)	Wełna: szary Włókna celulozowe: czerwony



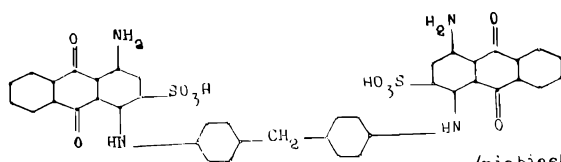
/szary/

WZÓR 1



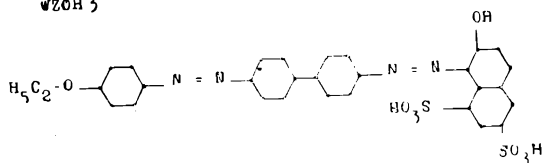
/szary/

WZÓR 2



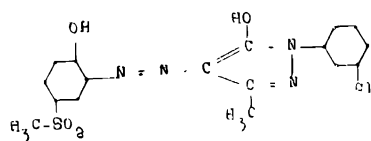
/niebieski/

WZÓR 3



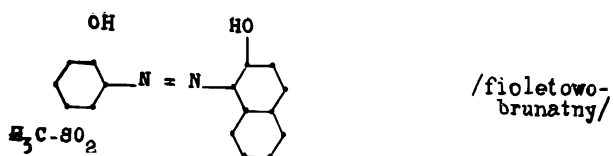
/szkarłatny/

WZÓR 4

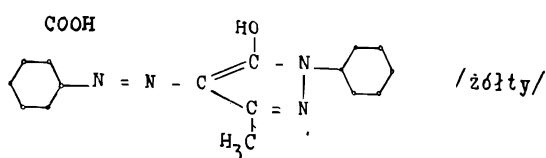


/żółty/

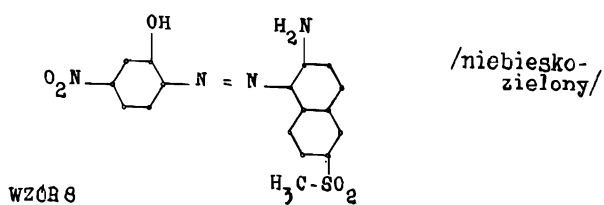
WZÓR 5



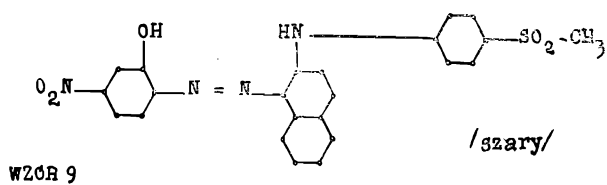
WZÓR 6



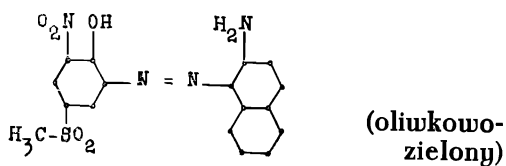
WZÓR 7



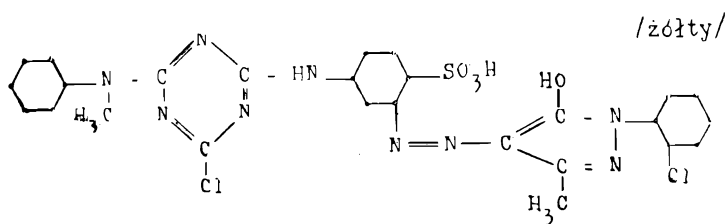
WZÓR 8



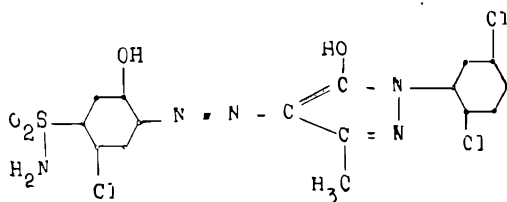
WZÓR 9



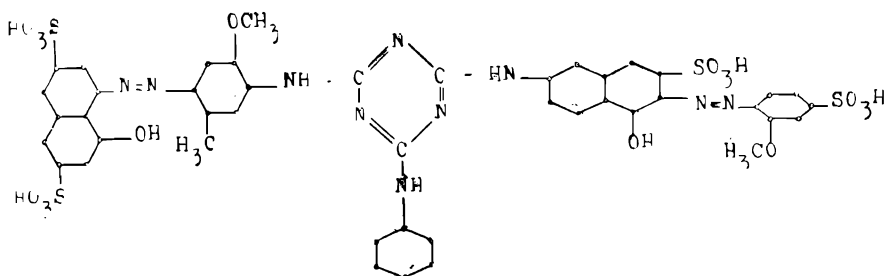
WZÓR 10



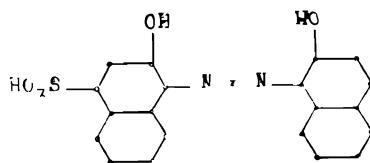
WZOR 11



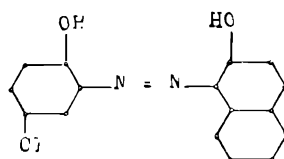
WZOR 12



WZOR 13



WZOR 24



WZOR 25