



Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 8m,7

Zgłoszono: 06.I.1968 (P 124 566)

Pierwszeństwo: 10.I.1967 Szwajcaria

MKP D06p 1/08

Opublikowano: 30.VI.1973

UKD

Właściciel patentu: CIBA Société Anonyme, Bazylea (Szwajcaria)

Sposób barwienia i drukowania hydrofobowych materiałów włóknistych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób barwienia i drukowania hydrofobowych materiałów włóknistych.

Stwierdzono, że doskonale wybarwienia i druki uzyskuje się na hydrofobowych materiałach włóknistych przykładowo z estrów celulozy, jak 2,5 octanu celulozy lub trójoctan celulozy, z aromatycznych poliestrów, zwłaszcza polietylenotereftalanu, poliamidów, poliuretanów, poliakrylonitrylu lub polichlorku winylu, jeśli jako barwnik stosuje się nierozpuszczalny w wodzie nowy barwnik azowy o wzorze 1, w którym A oznacza resztę składnika czynnego z szeregu fenyłowego lub heterocyklicznego, B oznacza resztę fenyłową ewentualnie podstawioną, R₁ oznacza grupę alkilową ewentualnie podstawioną, a R₂ oznacza resztę o wzorze -alkilen-O-COR₃, przy czym R₃ stanowi sześcioczłonowy rodnik pirydynowy lub chinolinowy.

Barwniki stosowane według wynalazku korzystnie odpowiadają wzorowi 2, w którym Y oznacza atom wodoru lub chlorowca, grupę alkilową, alkoksylową, fenoksylową, nitrową, cyjanową, karbalkoksylową lub alkilosulfonową. Z oznacza atom wodoru lub chlorowca, grupę alkilową, cyjanową lub trójfлуorometylową, Y₁ oznacza atom wodoru lub chlorowca, grupę alkilową, alkoksylową, aryloksylową lub acyloaminową, Z₁ stanowi atom wodoru, grupę alkilową lub alkoksylową, X₁ oznacza atom wodoru, grupę alkoksylową, cyanoalkoksy-

2

lową, karbalkoksylową, fenyłową lub cyjanową albo grupę alkanoiloksylową.

Takie barwniki opisane są we francuskim opisie patentowym nr 1 464 401 i mogą być otrzymywane przez sprzęganie z odpowiednimi składnikami czynnymi.

Szczególnie cenne są barwniki o wzorze 3, w którym Y₂ oznacza atom chlorowca lub grupę cyjanową, Y₁ i Z₁ mają podane znaczenia.

W pewnych przypadkach zastosowanie mieszaniny dwóch lub więcej barwników stosowanych według wynalazku może być korzystne.

Do barwienia stosuje się barwniki korzystnie w dokładnie rozdrobnionej postaci i barwi się z dodatkiem środków dyspergujących, jak ługi posulfitowe lub syntetyczne środki piorące, albo w połączeniu najrozmaitszych środków zwilżających i dyspergujących. Z reguły jest korzystne przed barwieniem przeprowadzać barwnik stosowany według wynalazku w preparat barwiący, który zawiera środek dyspergujący i dokładnie rozdrobniony barwnik w takiej postaci, że przy rozcieńczaniu preparatu barwiącego wodę powstaje doskonałe dyspergowanie.

Takie preparaty można wytwarzać w znany sposób, na przykład przez zmielenie barwnika w postaci suchej lub na mokro z dodatkiem lub bez środka dyspergującego w trakcie procesu mielenia.

W celu uzyskania silniejszych wybarwień na włóknach polietylenotereftalowych okazało się celowe dodawanie do kąpieli barwiącej środek spęczniający, albo proces barwienia prowadzić pod ciśnieniem w temperaturze ponad 100°, przykładowo w temperaturze 120°C. Jako środki spęczniające nadają się aromatyczne kwasy karboksylowe, przykładowo kwas benzeosowy lub salicylowy, fenole, jak o-lub p-hydroksydwufenyl, aromatyczne związki chlorowcowe, jak na przykład chlorobenzen, o-dwuchlorobenzen lub tróchlorobenzen, fenylometylokarbinol lub dwufenyl. Przy barwieniu pod ciśnieniem okazało się korzystne zakwaszać słabo kąpiel barwiącą przykładowo przez dodawanie słabego kwasu, jak na przykład kwas octowy.

Barwniki stosowane według wynalazku okazały się szczególnie użyteczne do barwienia tak zwanym sposobem termicznego utrwalania, według którego przeznaczoną do barwienia tkaninę impregnuje się korzystnie w temperaturze najwyższej 60°C wodną dyspersją barwnika, zawierającą korzystnie 1—50% mocznika i środek zagęszczający, zwłaszcza alginian sodowy, a następnie jak zwykle odciska się. Korzystnie odciska się tak, aby zaimpregnowany towar zatrzymał ciecz barwiącą w 50—100% jego ciężaru początkowego.

W celu utrwalenia barwnika ogrzewa się tak zaimpregnowaną tkaninę, korzystnie po uprzednim wysuszeniu, na przykład w strumieniu ciepłego powietrza do temperatury ponad 100°, przykładowo 180—210°C.

Szczególnie przydatny jest już wspomniany sposób termicznego utrwalania do barwienia mieszanych tkanin z włókien poliestrowych i celulozowych, zwłaszcza bawełnianych. W tym wypadku ciecz napawająca zawiera jeszcze oprócz barwnika stosowanego według wynalazku, barwniki nadające się do barwienia bawełny, przykładowo barwniki bezpośrednie lub kadziowe, a zwłaszcza barwniki reaktywne, to jest barwniki, które utrwalane są na włóknie celulozowym przez tworzenie chemicznych wiązań, a więc przykładowo barwniki zawierające resztę chlorotriazynową lub chlorodiazynową.

W tym ostatnim przypadku okazało się celowe dodawać do roztworu napawającego środek wiążący kwas, na przykład węglan metalu alkalicznego lub fosforu metalu alkalicznego, boran lub nadboran metalu alkalicznego, względnie ich mieszaniny. Przy stosowaniu barwników kadziowych jest konieczne traktować zaimpregnowaną tkaninę po jej ogrzaniu wodnym roztworem alkalicznym środka redukującego, używanego zwykle przy barwieniu kadziowym.

Wybarwienia otrzymane na włóknie poliestrowym według niniejszego sposobu poddaje się korzystnie dalszej obróbce polegającej przykładowo na ogrzewaniu w wodnym roztworze środka piorącego pozbawionego jonów.

Sposób według wynalazku nadaje się również do barwienia mieszanych tkanin z włókien poliestrowych i wełny, przy czym część wełnianą rezerwuje się, a następnie barwi barwnikami do wełny.

Wymienione barwniki mogą być наносzone zgodnie z niniejszym sposobem zamiast przez im-

pregnację także przez drukowanie. W tym celu na przykład stosuje się pastę drukarską, która prócz zwykle stosowanych w drukarstwie środków pomocniczych, jak środek zwilżający i zagęszczający zawiera również dokładnie rozdrobniony barwnik, ewentualnie w mieszaninie z jednym z wyżej wymienionych barwników do bawełny ewentualnie w obecności mocznika i/albo środka wiążącego kwas.

Zgodnie z niniejszym sposobem otrzymuje się silne wybarwienia i druki o doskonałych odpornościach, zwłaszcza o dobrej odporności na światło, sublimację, dekatyzację, pranie i wodę chlorowaną. Wybarwienia na jedwabiu octanowym odznaczają się prócz tego dobrą odpornością na gazy. Dalsza korzyść polega na dobrym rezerwowaniu wełny i bawełny przez barwniki stosowane według wynalazku.

W następujących przykładach części oznaczają części wagowe, o ile nie podano inaczej, procenty oznaczają procenty wagowe, a temperatury są podane w stopniach Celsjusza.

Przykład I. 0,5 części barwnika o wzorze 4 zmielono z 0,5 częściami kwasu 2,2' — dwunaftylometanodwusulfonowego aż do uzyskania doskonałego zdyspergowania. Mieszaninę dodano do kąpieli barwiącej zawierającej w 3000 częściach wody 3 części lodowatego kwasu octowego i 3 części kwasu N-benzyl-μ-heptadecylobenzimidazolodwusulfonowego. Do tej kąpieli wprowadzono 100 części dobrze zwilżonego jedwabiu octanowego w temperaturze 40°, następnie temperaturę podwyższono do 80° i barwiono w tej temperaturze, w ciągu 1 godziny. Jedwab octanowy został wybarwiony na silnie czerwony kolor, a wybarwienie to wykazało dobrą odporność na światło i sublimację.

Przykład II. 1 część barwnika zastosowanego w przykładzie I rozartego na pastę z produktem kondensacji tlenu etylenu i alkoholu tłuszczowego rozcieńczono wodą do 4000 części, przy czym dodano jeszcze 1,6 części lodowatego kwasu octowego i 1 część produktu kondensacji tlenu etylenu z alkoholem tłuszczowym. Do tej kąpieli barwiącej wprowadzono w temperaturze 30° 100 części tkaniny trójoctanowo celulozowej, doprowadzono kąpiel do wrzenia i barwiono w ciągu godziny w temperaturze wrzenia, przy czym otrzymano czerwone zabarwienie o dobrej odporności na światło i sublimację.

Przykład III. 1 część barwnika zastosowanego w przykładzie I zmielono na mokro z 2 częściami 50% wodnego roztworu soli sodowej kwasu 1,1' -dwunaftylometano-2,2'-dwusulfonowego i wysuszono.

Sporządzony preparat barwiący wymieszano z 40 częściami 10% wodnego roztworu soli sodowej kwasu N-benzyl-μ-heptadecylobenzimidazolodwusulfonowego i dodano 4 części 40% roztworu kwasu octowego. Po rozcieńczeniu do 4000 części wodą otrzymano kąpiel barwiącą. Do tej kąpieli w temperaturze 50° wprowadzono 100 części oczyszczonej przędzy poliestrowej, podwyższono temperaturę w ciągu pół godziny do 120—130° i barwiono godzinę w zamkniętym naczyniu w tej samej temperaturze. Następnie starannie wypłuka-

no. Otrzymano silne wybarwienie czerwone o szczególnie dobrej odporności na światło i sublimację.

W zamieszczonej tablicy przytoczono w kolumnie I szereg innych barwników, które barwią włókna polietylenotereftalowe według podanego sposobu na odcienie uzyskane w kolumnie II.

I	II
wzór 5	czerwony
wzór 6	szkarłatny
wzór 7	— „ —
wzór 8	rubinowy
wzór 9	szkarłatny
wzór 10	pomarańczowy
wzór 11	szkarłatny
wzór 12	— „ —
wzór 13	brązowy
wzór 14	— „ —
wzór 15	czerwony
wzór 16	— „ —
wzór 17	— „ —
wzór 18	bordowy
wzór 19	niebieski
wzór 20	czerwony
wzór 21	— „ —
wzór 22	rubinowy
wzór 23	czerwony
wzór 24	brązowy
wzór 25	bordowy
wzór 26	szkarłatny
wzór 27	czerwony
wzór 28	bordowy
wzór 29	czerwony
wzór 30	czerwono-fioletowy
wzór 31	czerwony
wzór 32	rubinowy
wzór 33	fioletowy
wzór 34	— „ —
wzór 35	— „ —
wzór 36	— „ —
wzór 37	czerwony
wzór 38	— „ —
wzór 39	fioletowy
wzór 40	— „ —

Przykład IV. 100 części materiału włóknistego z polietylenotereftalanu oczyszczono wstępnie w ciągu pół godziny w kąpeli zawierającej na 1000 części wody 1—2 części soli sodowej kwasu N-benzyl- μ -heptadecylobenzimidazolodwusulfonowego i 1 część stężonego wodnego roztworu amoniaku. Następnie obrabiano ten materiał w ciągu 15 minut w kąpeli o temperaturze 50° zawierającej w 3000 częściach wody 9 części fosforanu dwuamonowego i 1,5 części soli sodowej kwasu N-benzyl- μ -heptadecylobenzimidazolodwusulfonowego. Następnie powoli zadano 9 częściami rozpuszczonego o-fenylfenolanu sodowego, a następnie powodowano przez poruszanie materiałem włóknistym w ciągu 15 minut, w temperaturze 50—55° naciąganie uwolnionego o-fenylfenolu. Następnie dodano preparat barwiący otrzymany według przykładu III ustęp 1. Kąpiel doprowadzono do wrzenia w ciągu 1/2—3/4 godziny i barwiono w temperaturze bliskiej temperatury wrzenia w ciągu 1—1,1/2 godziny. Następnie dobrze wyżęto i przemyto ewentualnie roztworem zawierającym na 1000 części wody 1 część soli sodowej kwasu N-benzyl- μ -heptadecylobenzimidazolodwu-

sulfonowego, w ciągu 1/2 godziny w temperaturze 60—80°. Otrzymano czerwone wybarwienie o doskonałej odporności na sublimację i światło.

Przykład V. 100 części tkaniny mieszanej złożonej z 50 części włókien polietylenotereftalowych i 50 części wełny, wprowadza się w temperaturze 50° do kąpeli zawierającej na 1000 części wody 5 części 75% wodnej emulsji salicylanu metylu jako przyspieszacza, 1 część soli sodowej kwasu dwuizobutylonaftalenosulfonowego i 10 części barwnika stosowanego w przykładzie I. Następnie kąpiel doprowadza się w ciągu godziny do wrzenia i gotuje w ciągu 1,1/2—2 godzin, następnie dobrze płucze się zabarwiony materiał ciepłą wodą. Dalsze oczyszczanie jest niepotrzebne. Otrzymuje się silnie czerwone wybarwienie części poliestrowej, podczas gdy zarezerwowana część wełniana pozostaje niezabarwiona.

Przykład VI. Zmieszano:

300 części gumy arabskiej (1:1)
300 części gumy krystalicznej (1:2)
250 części wody
40 części cykloheksanu
40 części tioudwiglikol
50 części 10% roztworu soli sodowej kwasu m-nitrobenzenosulfonowego
20 części mieszaniny oleinianu potasowego i olejku sosnowego

100 części

800 części tego podstawowego zagęstnika wymieszano za pomocą wieloobrotowego mieszalnika z 200 częściami preparatu barwiącego otrzymanego według przykładu III, ustęp 1, aż do uzyskania całkowitego zdyspergowania.

Tkaninę z polietylenotereftalanu drukowano tą pastą. Po nadrukowaniu tkaninę wysuszone i w ciągu 45 minut parowano przy ciśnieniu 3/4 ata, wypłukano w zimnej wodzie w ciągu 10 minut, odcisnięto i wysuszone. Otrzymano druk o zabarwieniu czerwonym.

Przykład VII. W 400 częściach wody rozpuszczono 200 części mocznika. Do tego roztworu wlało 100 części wodnej zawiesiny zawierającej 30 części barwnika stosowanego w przykładzie I i 2 części soli sodowej kwasu dwuizobutylonaftalenosulfonowego, wymieszano dobrze w szybkoobrotowym mieszalniku w ciągu kilku minut, przy czym jednocześnie dodano 100 części 20% roztworu węglanu sodowego i 400 części 5% roztworu alginianu sodowego.

Tak otrzymanym roztworem napawającym fułdardowano w temperaturze 50—60° tkaninę polietylenotereftalową, aż impregnowany wyrób zatrzymał ciecz barwiącą w 65—70% jego ciężaru początkowego, następnie wysuszone tkaninę a potem poddano obróbce cieplnej w ciągu minuty w temperaturze 200—210°. Wreszcie tkaninę przemyto w ciągu 20 minut w roztworze zawierającym 2 g na litr niejonowego środka piorącego i 2 g na litr kalcynowanego węglanu sodowego w temperaturze wrzenia. Tkaninę odcisnięto i wysuszone. Otrzymano wybarwienie intensywnie czerwone o dobrych właściwościach odpornościowych.

Przykład VIII. 1 część preparatu barwiącego wymieszano z 100 częściami 10% wodnego roztwo-

ru produktu kondensacji alkoholu okta-decylo-
go z 20 molami tlenku etylenu i przygotowano
kąpiel barwiącą przez rozcieńczenie wodą do 4000
części. Do tej kąpeli wprowadzono na zimno 100
części tkaniny poliamidowej, podwyższono tempe-
raturę w ciągu pół godziny do 90° i barwiono w
tej temperaturze 1 godzinę. Otrzymano bordowe
wybarwienie o dobrej odporności na światło i pra-
nie.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób barwienia i drukowania hydrofobo-
wych materiałów włóknistych, **znamienny tym**, że
jako barwnik stosuje się nierozpuszczalny w wo-
dzie barwnik azowy o wzorze 1, w którym A
oznacza resztę składnika czynnego z szeregu fe-
nylowego lub heterocyklicznego, B oznacza resz-
tę fenylową ewentualnie podstawioną, R₁ ozna-
cza grupę -alkilen-O-COR₃, przy czym R₃ stano-
wi rodnik pirydynowy lub chinolinowy.

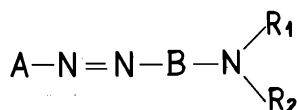
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że
stosuje się barwnik o wzorze 2, w którym Y ozna-

cza atom wodoru lub chlorowca, grupę alkilową,
alkoksyłową, fenoksyłową, nitrową, cyjanową, kar-
bolkoksyłową lub alkilosulfomylową, Z oznacza
atom wodoru lub chlorowca, grupę alkilową, cy-
janową lub trójfluorometylową, Y₁ oznacza atom
wodoru lub chlorowca, grupę alkilową, alkoksy-
łową, aryloksyłową lub acyloaminową, a Z₁ ozna-
cza atom wodoru, grupę alkilową lub alko-
ksyłową, X₁ atom wodoru, grupę alkoksyłową,
cyanoalkoksyłową, karbalkoksyłową, fenyłową lub
cyjanową albo grupę alkanoiloksyłową.

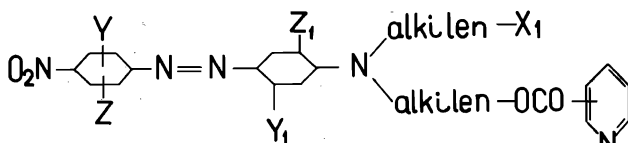
3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że
stosuje się barwnik o wzorze 3, w którym Y₂ oz-
nacza atom chlorowca lub grupę cyjanową, Y₁ i Z₁
mają znaczenie podane w zastrz. 2.

4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**,
że barwniki według zastrz. 1—3 stosuje się w do-
skonale rozdrobnionej postaci.

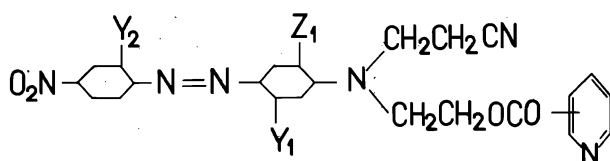
5. Sposób według zastrz. 1—3 **znamienny tym**,
że barwniki według zastrz. 1—3 stosuje się w po-
staci preparatów farbiarskich lub drukarskich,
przy czym barwniki stosuje się w postaci dosko-
nale rozdrobnionej.



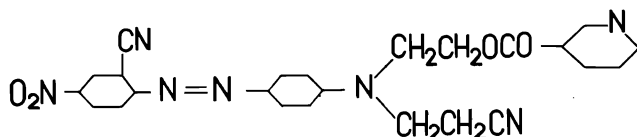
Wzór 1



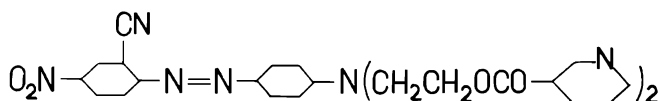
Wzór 2



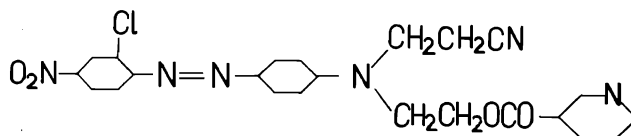
Wzór 3



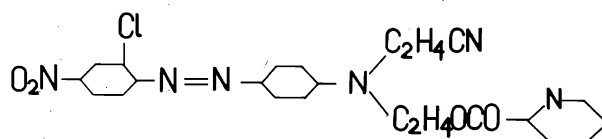
Wzór 4



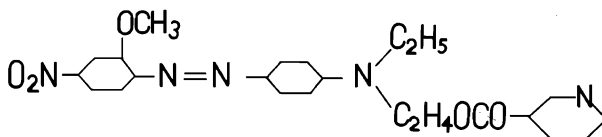
Wzór 5



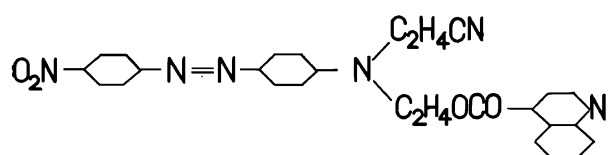
Wzór 6



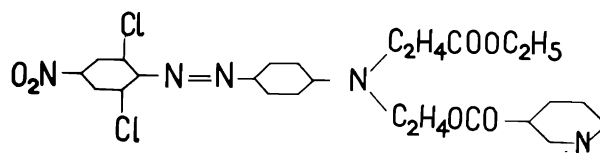
Wzór 7



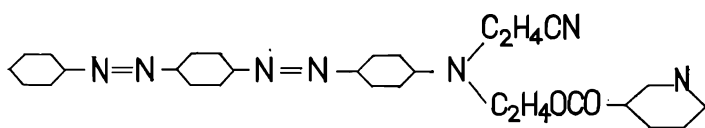
Wzór 8



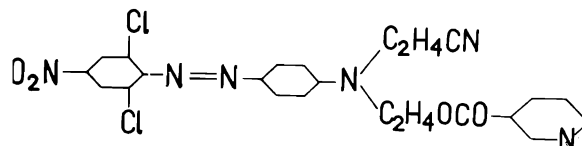
Wzór 9



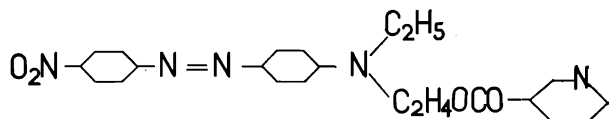
Wzór 13



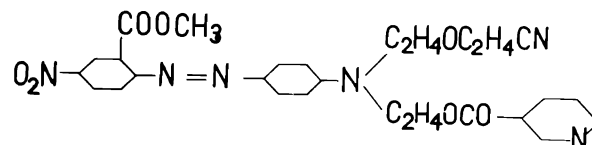
Wzór 10



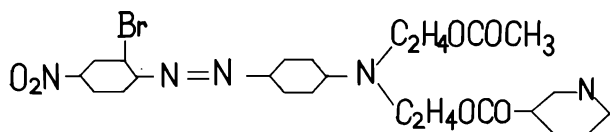
Wzór 14



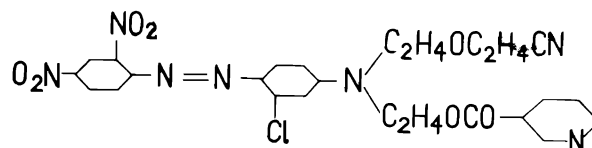
Wzór 11



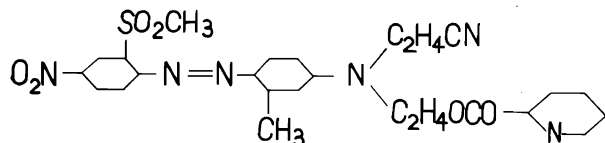
Wzór 15



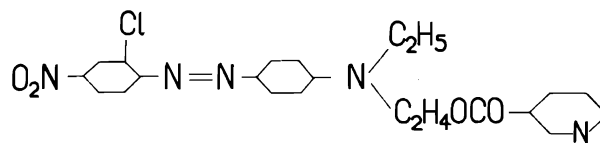
Wzór 12



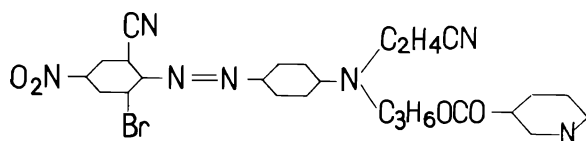
Wzór 16



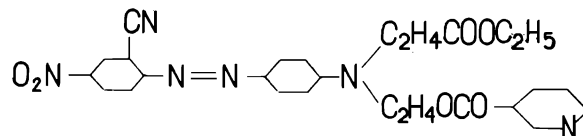
Wzór 17



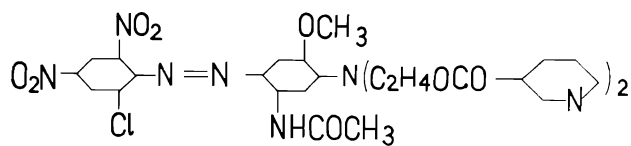
Wzór 21



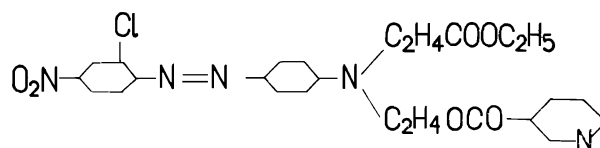
Wzór 18



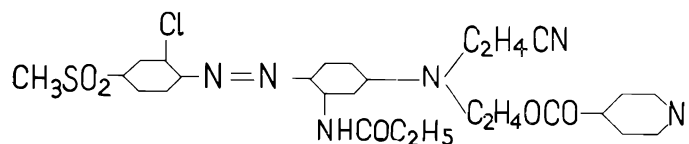
Wzór 22



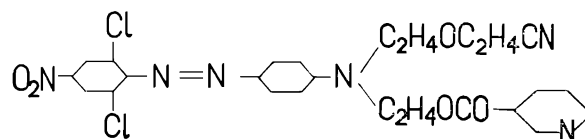
Wzór 19



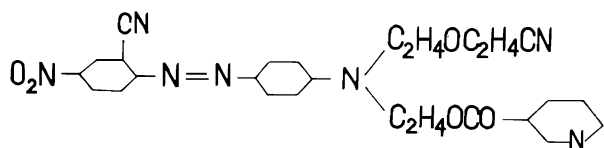
Wzór 23



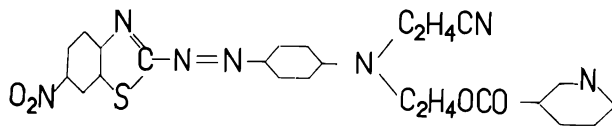
Wzór 20



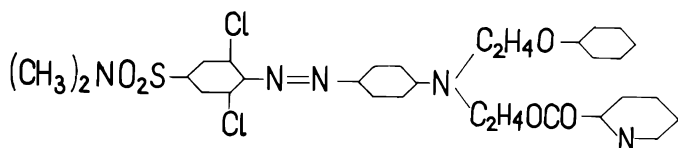
Wzór 24



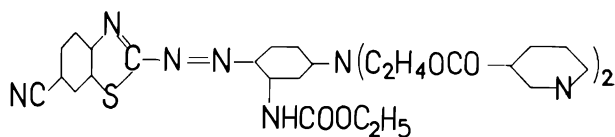
Wzór 25



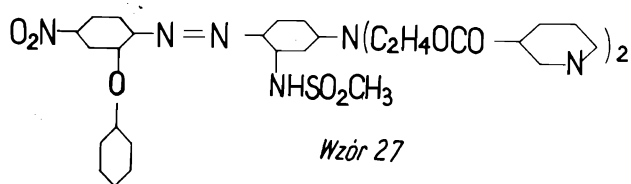
Wzór 29



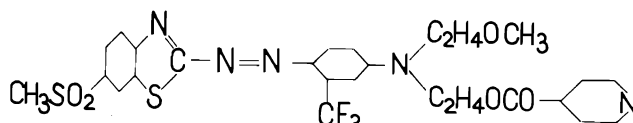
Wzór 26



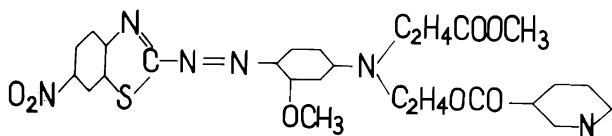
Wzór 30



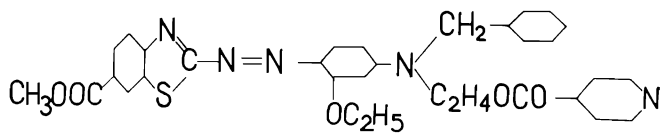
Wzór 27



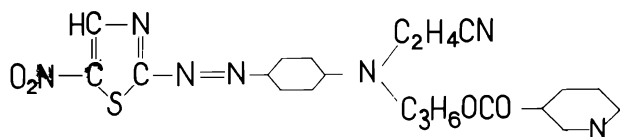
Wzór 31



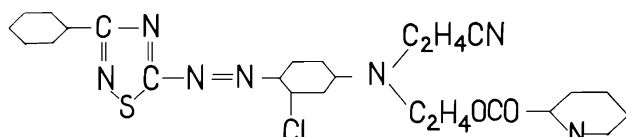
Wzór 28



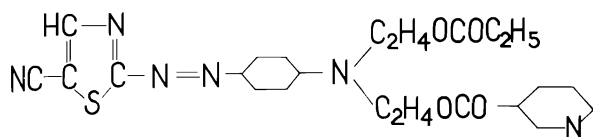
Wzór 32



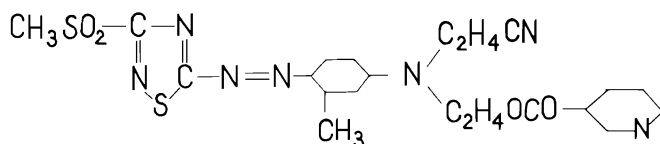
Wzór 33



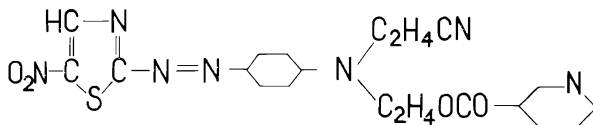
Wzór 37



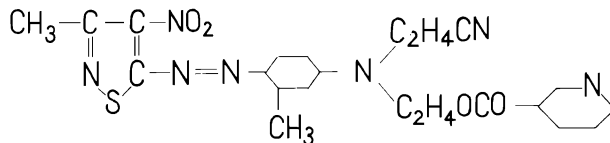
Wzór 34



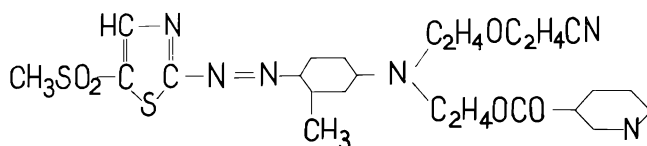
Wzór 38



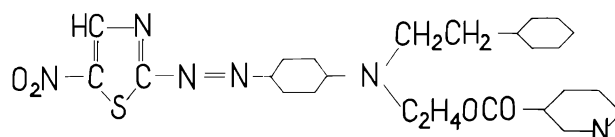
Wzór 35



Wzór 39



Wzór 36



Wzór 40