

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWAURZĄD  
PATENTOWY  
PRL

## OPIS PATENTOWY

63507

Patent dodatkowy  
do patentu \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 13.IV.1967 (P 119 993)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Opublikowano: 20.XI.1971

Kl. 8 m, 8/03

MKP D 06 p, 3/60

UKD

**Współtwórcy wynalazku:** Hermann Rath, Karl Brederick, Horst Rieckert, Hans Toepffer, Otto Tröskén, Hanswilli von Brachel, Christian Heid

**Właściciel patentu:** Cassella Farbwerke Mainkur Aktiengesellschaft, Frankfurt nad Menem (Niemiecka Republika Federalna)

**Sposób polepszania odporności na obróbkę moką wybarwień  
i druków wytworzonych na tkaninie celulozowej za pomocą  
barwników siarkowych**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób polepszania odporności na obróbkę moką wybarwień i druków wytworzonych na tkaninie celulozowej za pomocą barwników siarkowych przez krótkotrwałe płukanie i następne impregnowanie za pomocą 0,1—5%, w przeliczeniu na ciężar suchej tkaniny, alifatycznych lub heterocyklicznych dwu- lub wielo- $\alpha,\beta$ -chlorowcohydryn i następne wykańczanie.

Znany jest z niemieckiego opisu patentowego nr 1151241 i patentu dodatkowego nr 1221607 sposób ulepszania odporności na obróbkę moką wybarwień i druków wytworzonych za pomocą barwników siarkowych na tkaninie celulozowej przez obróbkę następczą świeżo wytworzonych wybarwień lub druków, przed utlenieniem, po krótkotrwałym przepłukaniu, za pomocą wielofunkcyjnych substancji, które dają z barwnikami trwałe produkty reakcji.

Sposób ten polega na tym, że świeżo wybarwione albo wydrukowane tkaniny po krótkotrwałym przepłukaniu impregnuje się za pomocą 0,1—5%, w przeliczeniu na ciężar suchej tkaniny, alifatycznych, aromatycznych albo heterocyklicznych związków poliepoksydowych albo odpowiednich wielo- $\alpha,\beta$ -chlorowcohydryn, z dodatkiem alkaliów w ilości co najmniej równoważnej zawartości chlorowca w tych związkach, a następnie wykańcza.

Celem wynalazku jest dalsze polepszenie od-

2

porności na obróbkę moką wybarwień i druków wytworzonych za pomocą barwników siarkowych na tkaninie celulozowej w sposób, który może być stosowany zarówno przed jak i po utlenieniu.

5 Stwierdzono, że cel ten można osiągnąć, jeśli po krótkotrwałym przepłukaniu wybarwień lub druków, przed lub po utlenieniu impregnuje się tkaninę za pomocą 0,1—5%, w przeliczeniu na ciężar suchej tkaniny, rozpuszczalnego w wodzie, zawierającego co najmniej jeden zasadowy atom azotu produktu reakcji epichlorowcohydryny z amoniakiem albo z aminą o ogólnym wzorze 1, w którym

15 A oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy o 1—5 atomach węgla, rodnik hydroksyalkilowy o 1—5 atomach węgla, R oznacza rodnik alkilowy o 1—5 atomach węgla, rodnik hydroksyalkilowy o 1—5 atomach węgla, rodnik o wzorze 2, rodnik o wzorze 3, albo R i A razem oznaczają ugrupowanie o wzorze 4, przy czym n oznacza liczbę równą

20 0—5 i X oznacza atom tlenu lub atom siarki. Impregnowanie przeprowadza się za pomocą dwu- lub wielo- $\alpha,\beta$ -chlorowcohydryn w obecności alkaliów.

Jako aminy o ogólnym wzorze 1, w którym A i R mają wyżej podane znaczenie stosuje się np. metyloaminę, etyloaminę, propyloaminę, izopropyloaminę, butyloaminę, izobutyloaminę, hydroksyetyloaminę, hydroksypropyloaminę, etylenodwuaminę, dwuaminopropan, dwuaminobuten, dwuaminoheksan, eter 3,3'-dwuaminodwupropylowy, pi-

perazyne, hydroksyetylenodwuaminę, dwuhydroksyetylenodwuaminę, dwuetylenotrójamine, dwupropylenotrójamine, trójetylenoczteroaminę itp.

Stosowane według wynalazku rozpuszczalne w wodzie, zawierające azot dwu- lub wielo- $\alpha,\beta$ -chlorowcohydryny polepszają nie tylko odporność na obróbkę moką wybarwień i druków wytworzonych za pomocą barwników siarkowych w wyższym stopniu, niż wymienione w niemieckich opisach patentowych nr nr 1151241 i 1221607, lecz powodują jeszcze ponadto znaczne zmniejszenie obniżania się wytrzymałości na rozerwanie wybarwień i druków, wytworzonych za pomocą barwników siarkowych, zwłaszcza za pomocą czerni siarkowej. Poza tym przewidziane według wynalazku środki do obróbki następcej, w przeciwieństwie do wymienionych znanych produktów, można stosować również po utlenieniu wybarwień i druków.

W poniższych przykładach dane procentowe oznaczają % wagowe w odniesieniu do ciężaru barwionego materiału.

Przykład I. Bawełnę wybarwioną 5%-owym roztworem jasnej żółci siarkowej GWL (Colour Index Sulphur Yellow 5) w znany sposób za pomocą 3,75 g/l krystalicznego siarczku sodowego, 4 g/l sody kalcynowanej i 10 g/l soli glauberskiej kalcynowanej przy krotności kąpieli farbiarskiej 1:20 wprowadza się po przepłukaniu do kąpieli zawierającej 3% produktu reakcji amoniaku i epichlorohydryny, którego wytwarzanie opisano poniżej. Nastawia się pH kąpieli na wartość równą 10 przez dodanie roztworu sody i ogrzewa w ciągu 20 minut do temperatury 90—95°C i w ciągu 10 minut utrzymuje się temperaturę kąpieli 90—95°C. Następnie bawełnę płucze się dokładnie. Próba odporności na pranie w nadboranie przeprowadzona według DIN nr 54015 i próba gotowania z sodą według DIN nr 54031 wykazują znacznie lepsze wyniki niż przy wybarwieniu, które nie zostało poddane obróbce następcej.

Odporność na pranie w obecności substancji redukujących, jak np. dekstryny, jest również znacznie lepsza.

Produkt użyty jako środek do obróbki następcej wytwarza się następująco. Do roztworu 185 g epichlorohydryny w 200 ml metanolu wkrapla się roztwór 17 g amoniaku w 200 ml metanolu w temperaturze 25—30°C w ciągu 3 godzin. Następnie mieszaninę reakcyjną miesza się jeszcze w ciągu 2 godzin w temperaturze 25—30°C, po czym ogrzewa w ciągu 3 godzin do temperatury 70°C i utrzymuje się następnie w ciągu 2 godzin w temperaturze 70°C.

Po oddestylowaniu metanolu pod próżnią w temperaturze 50—60°C otrzymuje się 202 g produktu reakcji w postaci gęstego, lepkiego oleju, który jest łatwo rozpuszczalny w wodzie. W celu oczyszczenia produkt rozpuszcza się powtórnie w metanolu i wytrąca za pomocą eteru.

Produkt o podobnym działaniu otrzymuje się przez analogiczną reakcję 277 g epichlorohydryny, rozpuszczonej w 300 ml metanolu, z roztworem 17 g amoniaku w 200 ml metanolu.

Przykład II. Bawełnę wybarwia się 4%-owym roztworem błękitu kadziowego R dla zolu (Colour

Index 53630 = Vat Blue 43) w znany sposób przy zastosowaniu 9 ml/l ługu sodowego 33° Bé i 4 g/l podsiarczynu przy krotności kąpieli farbiarskiej 1:20. Po przepłukaniu napawa się bawełnę wodnym roztworem, o nastawionej za pomocą sody wartości pH równej 10, 20 g/l produktu reakcji n-butyloaminy i epichlorohydryny, którego wytwarzanie opisano niżej, w taki sposób, że na materiale pozostaje 2% produktu. Potem materiał poddaje się obróbce parą w ciągu 2 minut, następnie dokładnie płucze i wykańcza. Otrzymane w ten sposób wybarwienie w porównaniu z wybarwieniem błękitem kadziowym R bez obróbki następcej wykazuje znacznie polepszoną odporność na obróbkę moką, przede wszystkim dobrą odporność na gotowanie z sodą i odporność na nadtlarki.

Produkt użyty jako środek do obróbki następcej wytwarza się w następujący sposób. Roztwór 73 g butyloaminy w 100 ml etanolu wkrapla się powoli w temperaturze 25°C do 185 g epichlorohydryny. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się następnie w ciągu 2 godzin do temperatury 60—65°C i utrzymuje w ciągu dalszych 2 godzin temperaturę 60—65°C. Z roztworu odparowuje się etanol, otrzymując produkt reakcji w postaci klarownego, żółtawego oleju, dobrze rozpuszczalnego w wodzie.

Produkt o podobnym działaniu otrzymuje się poddając reakcji w analogiczny sposób 61 g etanoloaminy ze 185 g epichlorohydryny.

Przykład III. 8 procentowe wybarwienie czernią siarkową CL dla zolu (Colour Index 53290 Sulphur Black 11), wytworzone w znany sposób przy zastosowaniu 8 g/l krystalicznego siarczku sodowego, 8 g/l sody kalcynowanej i 20 g/l soli glauberskiej kalcynowanej przy krotności kąpieli farbiarskiej 1:10, poddaje się po przepłukaniu obróbce w kąpieli zawierającej 2% produktu reakcji dwuaminy i epichlorohydryny, opisanego niżej. Po nastawieniu pH kąpieli do obróbki za pomocą roztworu sody na wartość 10, ogrzewa się w ciągu 30 minut do temperatury 90—95°C i utrzymuje temperaturę 90—95°C w ciągu dalszych 10 minut. Materiał wykańcza się po dokładnym przepłukaniu. Otrzymuje się wybarwienie, którego odporność na obróbkę moką, szczególnie odporność na pranie w obecności dekstryny, w porównaniu z wybarwieniem bez obróbki następcej jest znacznie polepszona.

Do obróbki następcej można stosować następujące produkty reakcji: epichlorohydrynę i etylenodwuaminę w stosunku molowym 2:1, 3:1 i 4:1, a także odpowiednie produkty otrzymane z 1,3-dwuaminopropanu, 1,4-dwuaminobutanu, 1,6-dwuaminoheksanu, eteru 3,3'-dwuaminodwupropylowego, dalej produkt reakcji 3 moli epichlorohydryny i 1 mola hydroksyetylenodwuaminy, a także N,N'-dwi-(3-chloro-2-hydroksypropylo)-piperazyne.

Wytwarzanie tych produktów można przeprowadzić np. następująco. Do odpowiedniej ilości epichlorohydryny wkrapla się powoli w temperaturze pokojowej roztwór 1 mola aminy w 150 ml wody. Następnie ogrzewa się mieszaninę reakcyjną w ciągu 2—3 godzin do temperatury 60—70°C

i reakcję kończy się przez dwugodzinne ogrzewanie w tej samej temperaturze. Po usunięciu wody przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymuje się produkt reakcji w czystej postaci.

Przykład IV. Przędzę bawełnianą wybarwioną czernią siarkową B (Colour Index 53186 Solubilised Sulphur Black) przy zastosowaniu 10% barwnika 2,5 g/l sody kalcyonowanej, 2,5 g/l wodorosiarczku sodowego i 10 g/l soli glauberskiej kalcyonowanej przy krotności kąpieli farbiarskiej 1:20, w temperaturze 90°C poddaje się po przepłukaniu obróbce następczej w kąpieli zawierającej 4% produktu reakcji 4 moli epichlorohydryny z 1 molem eteru 3,3'-dwuaminodwupropylowego oraz 2% sody w temperaturze 30°C w ciągu 10 minut. Następnie kąpiel ogrzewa się w ciągu 20 minut do temperatury 90°C i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu dalszych 10 minut. Wybarwienie płucze się, zakwasza za pomocą 2 ml/l 60%-owego kwasu octowego i suszy.

W celu zbadania trwałości podczas magazynowania pasma bawełny z wybarwieniem nie poddanym obróbce następczej oraz poddanym opisanej wyżej obróbce następczej pozostawia się w ciągu 6 godzin w temperaturze 135°C pod działaniem wilgotnej atmosfery według metody American Association of Textile Chemists and Colorists (Jahrbuch 1963) B/93 i określa się siłę zrywającą w G przed i po tej obróbce według DIN nr 53834, zamocowując nić bawełnianą nr 70 (tzn. 1 g nici ma długość 70 m) w zrywarcie o długości zamocowania próbki wynoszącej 500 mm i próbkę obciąża się stopniowo aż do zerwania. Otrzymuje się wyniki, podane w poniższej tablicy.

| Pasmo bawełny<br>wybarwione 10%-<br>ową czernią siar-<br>kową B | Siła zrywająca<br>w G<br>przed po<br>sztucznym sta-<br>rzeniu | Szczątkowa<br>wytrzymałość<br>na rozerwanie<br>po sztucznym<br>starzeniu<br>w % |
|-----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| a) nie poddane<br>obróbce                                       | 594 122                                                       | 21                                                                              |
| b) poddane ob-<br>róbce według<br>danych z przy-<br>kładu IV    | 633 530                                                       | 84                                                                              |

Przykład V. Przędzę bawełnianą nawiniętą na cewki krzyżowe wybarwioną czernią siarkową CL stężoną (Colour Index 53290 Sulphur Black 11) przy zastosowaniu 10% barwnika, 30 g/l siarczku sodowego krystalicznego 4 g/l sody kalcyonowanej i 20 g/l soli glauberskiej kalcyonowanej przy krotności kąpieli 1:10 w temperaturze 90°C, płucze się na zimno, odsysa i wtedy poddaje się obróbce przy krotności kąpieli 1:10 za pomocą 3%, w stosunku do ciężaru suchego materiału, produktu reakcji 5 moli epichlorohydryny z 1 molem dwuetylenotrójaminy oraz 1% sody kalcyonowanej w temperaturze 30°C—90°C wzrastającej w ciągu 20 minut i w ciągu dalszych 10 minut w temperaturze 90°C i następnie płucze. Wytworzone w ten sposób wybarwienie ma bardzo dobrą odporność na obróbkę mokrą, zwłaszcza na

pranie w obecności nadtlenników i dekstryny, jak również dobrą trwałość podczas magazynowania. Ta ostatnia trwałość występuje także wówczas, gdy wybarwienie zostało poddane kwaśnej obróbce następczej albo zostało poddane procesowi ożywiania barwy.

Zamiast wymienionego wyżej produktu reakcji można stosować z takim samym skutkiem następujące produkty: produkty reakcji 5 moli epichlorohydryny z 1 molem dwupropylenotrójaminy, dalej produkty reakcji 6 moli epichlorohydryny z 1 molem trójetilenoczteroaminy, 7 moli epichlorohydryny z 1 molem czteroetylenopięcioaminy, 8 moli epichlorohydryny z 1 molem pięcioetylenosześcioaminy. Produkty te wytwarza się według sposobów opisanych w powyższych przykładach.

Przykład VI. Bawełnę wybarwioną 5%-owym roztworem żółci RR (Colour Index 53121 Solubilised Sulphur Yellow 2) przy zastosowaniu 3,75 g/l siarczku sodowego krystalicznego, 4 g/l sody kalcyonowanej i 10 g/l soli glauberskiej kalcyonowanej przy krotności kąpieli farbiarskiej 1:20, wprowadza się po przepłukaniu do kąpieli, zawierającej 3% jednego z produktów reakcji wymienionych w przykładzie III, oraz 1,5% sody kalcyonowanej. Całość ogrzewa się w ciągu 10 minut w temperaturze 30°—90°C i w ciągu dalszych 5 minut utrzymuje się temperaturę 90°C. Następnie bawełnę płucze się dokładnie.

Wytworzone w ten sposób wybarwienie poddane próbie prania Nr 3 według American Association of Textile Chemists and Colorists polegającej na praniu w temperaturze 71°C w 0,5% roztworze mydła z dodatkiem 0,2% sody kalcyonowanej w ciągu 45 minut nie ulega zmianie i wykazuje również znacznie polepszoną odporność na pranie, także w obecności nadtlenników, według DIN nr 54011 i nr 54015, w porównaniu z wybarwieniem, które nie zostało poddane obróbce.

Wybarwienie nie poddane obróbce następczej, utlenione w znany sposób za pomocą dwuchromianu i kwasu octowego, płami silnie tkaniny towarzyszące przy opisanej wyżej próbie prania Nr 3 według American Association of Textile Chemists and Colorists. Próba prania Nr 3 według American Association of Textile Chemists and Colorists daje pomyślny wynik także wtedy, jeśli obróbka następcza za pomocą produktu reakcji według wynalazku nastąpi po utlenieniu, przeprowadzonym w znany sposób za pomocą dwuchromianu i kwasu octowego.

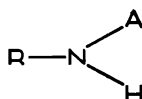
Przykład VII. Bawełnę barwi się 4%-owym roztworem jasnego błękitu siarkowego B (Colour Index 53441 Solubilised Sulphur Blue 7) wytwarza się w znany sposób przy zastosowaniu 3 g/l siarczku sodowego krystalicznego, 4 g/l sody kalcyonowanej i 10 g/l soli glauberskiej kalcyonowanej przy krotności kąpieli farbiarskiej 1:20. Po przepłukaniu i wyciśnięciu bawełnę obrabia się w kąpieli, zawierającej 3% produktu reakcji wymienionego w przykładzie IV oraz 1,5% sody kalcyonowanej. Kąpiel ogrzewa się w ciągu 10 minut w temperaturze 30°—60°C i utrzymuje w ciągu dalszych 10 minut w temperaturze 60°C. Następnie bawełnę płucze się dokładnie.

Po opisanej wyżej próbie prania Nr 3 według American Association of Textile Chemists and Colorists wybarwienie nie ulega zmianie, a także wykazuje znacznie polepszoną odporność na pranie, również w obecności nadtlenków według DIN nr 54011 i nr 54015, w porównaniu z wybarwieniem, które nie zostało poddane obróbce następczej lub zostało poddane utlenieniu w znany sposób za pomocą dwuchromianu i kwasu octowego.

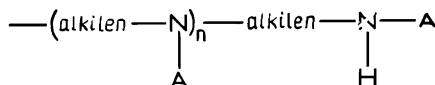
#### Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób polepszania odporności na obróbkę moką wybarwień i druków wytworzonych na tkaninie celulozowej za pomocą barwników siarkowych przez krótkotrwałe płukanie i następne impregnowanie za pomocą 0,1—5%, w przelicze-

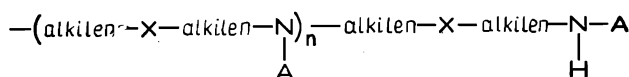
niu na ciężar suchej tkaniny, alifatycznych lub heterocyklicznych dwu- lub wielo- $\alpha$ ,  $\beta$ -chlorowcohydryn w obecności alkaliów oraz następne wykańczanie, **znamienny tym**, że impregnowanie przeprowadza się przed lub po utlenieniu za pomocą rozpuszczalnego w wodzie, zawierającego co najmniej jeden zasadowy atom azotu, produktu reakcji epichlorowcohydryny z amoniakiem albo z aminą o ogólnym wzorze 1, w którym A oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy o 1—5 atomach węgla, rodnik hydroksyalkilowy o 1—5 atomach węgla, R oznacza rodnik alkilowy o 1—5 atomach węgla, rodnik hydroksyalkilowy o 1—5 atomach węgla, rodnik o wzorze 2, rodnik o wzorze 3, albo R i A razem oznaczają ugrupowanie o wzorze 4, przy czym n oznacza liczbę równą 0—5 i X oznacza atom tlenu lub atom siarki.



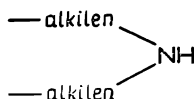
WZÓR 1



WZÓR 2



WZÓR 3



WZÓR 4