

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

253213

(11) (B3)

- (61) Autorské osvědčení je závislé na autorském osvědčení č. 245170
(22) Přihlášeno 07 06 84
(21) PV 4316-84

(51) Int. Cl.⁴

D 06 M 13/46

D 06 M 13/10

(40) Zveřejněno 15 01 87

(45) Vydáno 15 06 88

(75)

Autor vynálezu

DVORSKÝ DRAHOMÍR ing., ČEŘOVSKÝ KAREL, LUKÁČ JIŘÍ,
DVŮR KRÁLOVÉ nad Labem, SOCHA JAROMÍR ing. CSc., PARDUBICE

(54) Způsob dokončování a praní vybarvení a/nebo tisků na textilních materiálech obsahujících celulózu vlákna

1

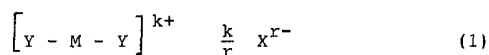
Vynález se týká způsobu dokončování a praní vybarvení a/nebo tisků na textilních materiálech, obsahujících celulózu vlákna, pomocí vodorozpustných kationaktivních polyelektrolytů, podle autorského osvědčení 245 170.

Vynález lze uplatnit v textilním zušlechťování pro zvýšení barvitelnosti celulózových vláken, zvyšování stálosti vybarvení a dokončování vybarvení reaktivními barvivami.

Dosud známé přípravky pro zvyšování barvitelnosti celulózových vláken byly založeny na využití kvarterních amoniových sloučenin odvozených od terciárních aminů a epichlorhydrinu, s jednou reaktivní skupinou - CH₂ - CH - CH₂ nebo - CH₂ - CH - CH₂.
OH Cl

Zvýšené účinky vykazují kvarterní amoniové sloučeniny odvozené od heterocyklických sloučenin s dvěma atomy dusíku, které mají dvě reaktivní skupiny. Dvě reaktivní skupiny umožňují vázat se ve zvýšené míře na celulózu vlákna a současně i síťovat celulózové řetězce.

Mají obecný vzorec (1)



kde Y je skupina - CH₂ - CH - CH₂ nebo - CH₂ - CH - CH₂
OH Cl

- r je celé číslo 1, 2 nebo 3
 k je celé číslo 1 nebo 2
 X je aniontový zbytek silné anorganické nebo organické kyseliny
 M je heterocyklický zbytek odvozený od heterocyklu s dvěma atomy dusíku.

Tyto sloučeniny lze využívat i pro zvyšování stálosti vybarvení substantivními barvivy. Jejich účinek na vybarvení jinými aniontovými barvivy je pouze průměrný. Malý vliv mají tedy i na vybarvení reaktivními barvivy.

Návazně na barvení nebo potiskování je nutno z textilních materiálů odstranit barvivo, které není na vláknech dostatečně upevněno, odstranit sorbované pomocné chemikálie a u některých skupin barviv ještě dodatečně snížit vypratelnost barviva například vytvořením komplexu barviva a makromolekulární sloučeniny s opačným nábojem než má molekula barviva.

Praní textilních materiálů v procesu textilního zušlechťování, především po barvení a tisku, je zdoluhavý proces, který činí vysoké nároky na spotřebu technologické vody i energie.

Praní je zvláště důležité a komplikované při barvení a potiskování celulózových materiálů reaktivními barvivy. Při kolorování touto skupinou barviv, jak známo, reaguje s celulózovým vláknem pouze část barviva. Poměrně velký podíl barviva hydrolyzuje a je nutno jej odstranit. Na míře dokonalosti vyprání hydrolyzovaného barviva závisí stálosti vybarvení nebo tisku.

Řešení problému praní reaktivních barviv bylo a je zaměřeno několika směry.

Především se hledají takové reaktivní systémy a konstituce barviv, které by se fixovaly na vlákno s co nejvyšším výtěžkem tak, aby praním bylo nutno odstraňovat co nejnižší podíl barviva.

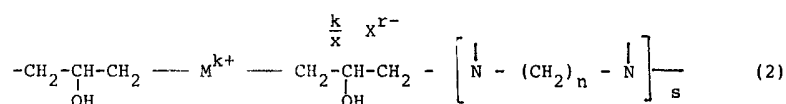
Druhým směrem uplatňujícím se rovněž již při volbě konstituce barviva je, aby hydrolyzované barvivo bylo co nejlépe vypratelné. Další možnosti se uplatňují ve volbě postupu praní a to jak z hlediska technologického, tak hlediska volby strojního zařízení.

Zajímavou technologií je použití suspenzí sorbentů. Jejich využití však brání poměrně vysoká cena a rovněž se dosud plně nepodařilo vyřešit konstrukčně úpravy strojního zařízení tak, aby bylo možno vlastnost sorbentů plně využít.

Často je využíváno i různých kationaktivních přípravků, které se aplikují na závěr praní a mají účel blokovat zbytky nevypraného barviva. Tento postup je ze všech uvedených možností nejméně doporučitelný, neboť u většiny barviv dochází ke zhoršení stálosti na světle.

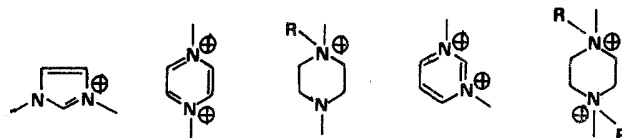
Většinu uvedených nedostatků řeší způsob dokončování a praní vybarvení a/nebo tisků na textilních materiálech, obsahujících celulózová vlákna, pomocí vodorozpustných kationaktivních polyelektrolytů, podle autorského osvědčení číslo 245 170.

Způsob podle vynálezu se vyznačuje tím, že se na vybarvený a/nebo potištěný textilní materiál působí při teplotách 10 až 100 °C vodnými roztoky, které obsahují 0,1 až 50 g.l⁻¹ kationaktivních polyelektrolytů obsahujících strukturální skupinu obecného vzorce (2)



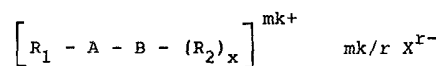
kde

- r je celé číslo 1 až 3, které značí valenci aniontu X
 k je celé číslo 1 nebo 2
 n je celé číslo 2 až 10
 X je aniontový zbytek silné anorganické nebo organické kyseliny
 s je celé číslo 1 až 4
 M je bifunkční heterocyklický zbytek



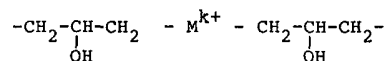
R je atom vodíku nebo alkyl s počtem uhlíků 1 až 4

Vzorec kationaktivního polyelektrolytu se může vyjádřit také komplexně, s použitím symbolů pro opakující se části řetězců a substituenty ve vzorci

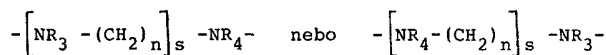


kde

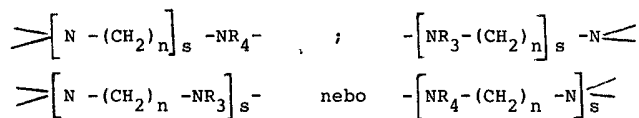
- r je celé číslo 1 až 3
 k je celé číslo 1 nebo 2
 n je celé číslo 2 až 10
 X je aniontový zbytek silné anorganické nebo organické kyseliny
 A je definováno jako



- M je výše definovaný bifunkční heterocyklický zbytek
 B je definováno jako



pro hodnoty x=1



pro hodnoty x=2

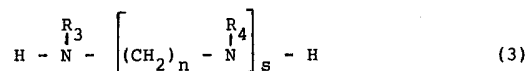
R₁ jsou skupiny -Cl, -OH, nebo H-B-

R₂ je atom vodíku, nebo skupiny -A-OH, -A-Cl, -A-B-H, -A-B-A-R₁

R₃, R₄ jsou atom vodíku nebo alkyl s počtem uhlíků 1 až 4

s je celé číslo 1 až 4

Kationaktivní polyelektrolyt je připravitelný reakcí sloučenin obecného vzorce (1) s vícefunkčními aminy obecného vzorce (3)



kde symboly n , s , R_3 , R_4 mají výše uvedený význam.

Výsledné reakční produkty jsou při obsahu účinné látky 40 až 60 % žlutohnědé viskózní kapaliny specifické hmotnosti 1,3 až 1,5 g.cm⁻³, mísící se s vodou v každém poměru.

Některé možnosti využití výchozích látek a jejich molární poměr při reakci obsahuje tabulce číslo 1.

V tabulce číslo 2 jsou uvedeny vzorce základních strukturálních jednotek těchto sloučenin.

Sloučeniny podle vynálezu vykazují celou řadu vlastností uplatnitelných v technologii zušlechťování. V alkalickém prostředí mohou reagovat s alkoholickými -OH skupinami celulózové makromolekuly a způsobovat tak její zesíťení. Navázáním skupin obsahujících kvarterní atomy dusíku se výrazně zvyšuje barvitelnost aniontovými barvivými tak, jak je obvyklé při uplatnění sloučenin obecného vzorce (1).

Proti těmto sloučeninám mají kationaktivní polyelektrolyty výrazně zvýšený ustalovací účinek na aniontová, především substantivní barviva. Zcela překvapující a výjimečný je však účinek těchto látek při dokončujících operacích po barvení a tisku reaktivními barvivými.

Postup podle vynálezu se vyznačuje velmi intenzivním pracím účinkem, je využitelný bez jakýchkoliv úprav stávajícího strojního zařízení a neovlivňuje světlostálosti vybarvení a tisků. Využití kationaktivních polyelektrolytů představuje významné zkrácení pracovního postupu, které přináší úsporu vody, energie i mzdových nákladů.

Ve vodných roztocích kationaktivních polyelektrolytů dochází k intenzivní desorpci barviva a k tvorbě komplexní sloučeniny mezi barvivem a polyelektrolytem podle vynálezu. Tento komplex není afinní k celulózovému vláknu a nesorbuje se na ně.

U tisků a textilií, kde se vyskytuje bílá nebo světlá půda vedle tmavé je tak při praní zabráněno zapouštění spíraného barviva do bílé půdy. Postupu lze využít nejen při průmyslové technologii, ale i v domácím praní textilních výrobků s nižšími stálostmi v praní.

Rovněž lze způsob podle vynálezu využít při opravě textilií, u kterých došlo k zapouštění nefixovaného reaktivního barviva.

Podle typu použitého strojního zařízení se dávkuje 0,1 až 50 g.l⁻¹ kationaktivního polyelektrolytu do vodné lázně a textilní materiály se perou v této lázni při teplotě 15 až 100 °C po dobu 10 sekund až 60 minut. Prací účinek stoupá s teplotou lázně, nejvýhodnější je oblast teplot mezi 80 až 100 °C.

Účinek působení kationaktivních elektrolytů obsahujících skupiny 1 a 2 na vybarvení substantivními barvivými je ve srovnání s reaktivními barvivými odlišný. Působí totiž podobně jako známé ustalovací přípravky odvozené například od dikyandiamidu. Zvyšují tedy stálosti vybarvení. Na rozdíl od známých sloučenin však nesnižují stálosti vybarvení na světle.

V důsledku vhodného uspořádání skupin -NH- a -OH jsou kationaktivní elektrolyty schopny vázat kovové kationty, takže jimi stálené vybarvení lze zpracovat vodným roztokem soli vhodného kovu. Tím se ještě zvýší stálosti vybarvení za mokra, ale i stálost vybarvení na světle. Jako vhodné lze označit vodorozpustné soli Ca²⁺, Mg²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺.

Vodný roztok pro toto zpracování obsahuje 0,1 až 20 g.l⁻¹ dvojmocného nebo trojmocného kovového kationtu. Mohou se použít současně s kationaktivním polyelektrolytem nebo následně.

Využití způsobu dokončování a praní pomocí kationaktivních polyelektrolytů se týká textilních materiálů čistě celulóзовých i jejich směsí s vlákny syntetickými, především polyamidovými, polyesterovými, polyakrylonitrilovými a triacetátovými.

Způsob podle vynálezu lze využít na dokončování a praní plošných textilií v provazci nebo v plné šíři, rovněž i pro praní přízí a pramenů.

Postup podle vynálezu lze provádět na širokopracích strojích kontinuálních i diskontinuálních, bez jakýchkoliv úprav, na hašplích, džigrech, tryskových barvicích strojích i barvicích aparátech.

Způsob dokončování a praní podle vynálezu je blíže vysvětlen v následujících příkladech.

P ř í k l a d 1

Příze bavlněná mercerovaná, vybarvená v sytosti 2 % přímou oranží číslo C. I. 39 se zpracuje při teplotě 30 °C lázni obsahující 1 g.l⁻¹ sloučeniny č. 1 z tabulky 1 při poměru lázně 1:20 po dobu 10 minut. Následuje odstředění a usušení. Vybarvení vykazuje velmi dobré stálosti ve vodě, potu a praní při 40 °C.

P ř í k l a d 2

Bavlněná příze podle příkladu 1 se zpracuje v lázni obsahující 5 g.l⁻¹ sloučeniny č. 1 z tabulky 1 a 2 g.l⁻¹ hydroxidu sodného při teplotě 50 °C, poměru lázně 1:20 a po dobu 30 minut. Po vyprání a neutralizaci se příze usuší. Vybarvení vykazuje výborné stálosti ve vodě, potu a praní při 95 °C, jde tedy o vybarvení s vyšší úrovní stálostí, než jakou skýtá postup dokončení podle příkladu 1.

P ř í k l a d 3

Bavlněný úplet se na barvicí hašpli předupraví obvyklou vyvážkou a bělením. Dále se zpracovává při poměru lázně 1:20 lázni

sloučenina č. 2 z tabulky 1	15 g.l ⁻¹
hydroxid sodný	6 g.l ⁻¹

Teplota zpracování 55 °C, čas 50 minut.

Úplet se po praní barví obvyklou technologií reaktivní modří číslo C. I. 4. Proti konvenčnímu barvení vykazuje barvivo dvojnásobné využití.

P ř í k l a d 4

Tkanina ze směsi polyesterových a celulóзовých vláken 67/33 % se na fuláru napustí lázni obsahující

Disperzní modř č. C. I. 73	10 g.l ⁻¹
Reaktivní modř č. C. I. 5	3 g.l ⁻¹
alginát sodný	2 g.l ⁻¹

Po usušení při 100 °C a thermosolaci při 195 °C po dobu 50 sekund se tkanina napouští lázni obsahující:

sloučeninu č. 1 z tabulky 1	60 g.l ⁻¹
hydroxid sodný	20 g.l ⁻¹

Po průchodu fulárem a odmačku na 70 % se ponechá tkanina po dobu 10 hodin za stálého otáčení odležet při teplotě místnosti. V průběhu odležení dojde k dokonalé fixaci reaktivního barviva a zesílení celulóзовého vlákna sloučeninou podle vynálezu a tím i ke zlepšení nežehlivosti.

P ř í k l a d 5

Bavlněná tkanina potištěná šesti tiskacími barvami obsahujícími reaktivní barviva:

A) Reaktivní žluť	č. C. I. 3
B) Reaktivní oranž	č. C. I. 5
C) Reaktivní červeně	č. C. I. 24
D) Reaktivní modř	č. C. I. 5
E) Reaktivní zeleň	č. C. I. 8
F) Reaktivní černě	č. C. I. 8

záhustku, alkálii a antiredukční přísadu; po fixaci pařením se pere na širokopracím stroji s osmi oddíly, přičemž v jednotlivých oddílech jsou tyto lázně:

1. studená voda
2. voda 50 °C
- 3., 4., 5. kationaktivní polyelektrolyt č. 1 z tabulky 1 2 g.l⁻¹, teplota lázně 90 °C
6. voda 80 °C
7. voda 50 °C
8. studená voda

Jedním průchodem tkaniny pracím strojem rychlostí 70 m.min⁻¹ se dosáhne dokonalého vyprání nefixovaného barviva a tisk vykazuje vysoké stálosti ve vodě a v praní. Stálosti na světle nejsou ovlivněny.

P ř í k l a d 6

Bavlněná příze v návinu na X-cívkách se na barvicím aparátu vybarví obvyklým způsobem barvivy

Reaktivní oranž	č. C. I. 4	2,0 %
Reaktivní červeně	č. C. I. 2	3,5 %
Reaktivní modř	č. C. I. 4	0,2 %

Po barvení se příze pere 5 min studenou vodou a dalších 5 minut vodou teploty 50 °C. Potom se příze zpracuje ve vodné lázni obsahující 2 g.l⁻¹ kationaktivní polyelektrolyt č. 2 z tabulky č. 1.

Teplota 90 °C, čas 10 minut. Následuje praní vodou teploty 50 °C po dobu 5 minut a krátké propláchnutí studenou vodou. Stálosti tohoto velmi sytého vybarvení ve vodě jsou 4-5/4-5/4-5, zatímco vybarvení dokončené obvyklým způsobem dosahuje hodnot stálosti ve vodě 4/3/4.

P ř í k l a d 7

Úplet ze směsi bavlny a viskóзовé stříže se na hydrodynamickém barvicím stroji barví běžným postupem

4,5 % Reaktivní červeně č. C. I. 2

Po barvení se úplet pere 5 minut vodou teploty 20 až 25 °C, dalších 5 minut vodou teplotou 60 °C a následně se zpracovává při 90 °C po dobu 10 minut ve vodné lázni obsahující 2 g.l⁻¹ kationaktivní polyelektrolyt č. 3 z tabulky č. 1.

Stálosti vybarvení za mokra převyšují stálosti dosahované konvenčním postupem dokončení.

P ř í k l a d 8

Bavlněná tkanina vybarvená na džigru přímou modří č. C. I. 78 v sytosti 2 % se po barvení vypere studenou vodou a při teplotě 30 °C se zpracovává v lázni obsahující 5 g.l⁻¹ sloučeniny č. 1 z tabulky 1. Poměr lázně 1:5.

Takto ustálené vybarvení vykazuje výborné stálosti ve vodě a dobré stálosti v praní.

P ř í k l a d 9

Bavlněná tkanina vybarvená a ustálená podle příkladu 1 se ještě zpracovává při teplotě 60 °C po dobu 20 minut v lázni

2,5 g.l⁻¹ síran měďnatý krystalický
1,0 ml.l⁻¹ kyselina octová ledová
Poměr lázně 1:5

Tímto postupem se ještě dále zvýší stálost v praní a stálost na světle.

T a b u l k a 1

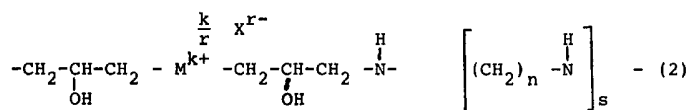
Číslo sloučeniny	V ý c h o z í l á t k y		
	$[Y - M - Y]^{k+}$	$\frac{k}{r} X^{r-}$	$H - \begin{matrix} R \\ \\ N \end{matrix} - (CH_2)_n - \begin{matrix} H \\ \\ N \end{matrix} - R$
1	1,3-bis(3-chlór-2-hydroxypropyl)-imidazolinium-sulfát	1 mol	ethylendiamin 1 mol
2	1,4-bis(3-chlór-2-hydroxypropyl)-pyrazindiyliumchlorid	1 mol	diethylentriamin 0,8 molu
3	1,3-bis(2,3-epoxypropyl)imidazoliniumchlorid	1 mol	triethylentetramin 0,6 molu
4	1,3-bis(3-chlór-2-hydroxypropyl)-pyrimidindiyliumsulfonát	1 mol	hexamethylendiamin 1 mol
5	1,4-di(3-chlór-2-hydroxypropyl)-1-methylpiperaziniumacetát	1 mol	N,N'-dimethylhexamethylendiamin 1 mol
6	1,4-di(3-chlór-2-hydroxypropyl)-1,4-diethylpiperaziniumsulfát	1 mol	ethylendiamin 0,8 molu

Tabulka 2

Sloučenina číslo	Základní strukturální jednotka
1	$-CH_2-\underset{\text{OH}}{\underset{ }{CH}}-CH_2-\overset{\oplus}{\underset{\text{N}}{\text{N}}} - \underset{\frac{1}{2}SO_4^{2-}}{\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\underset{ }{CH}}-CH_2-\underset{\text{H}}{\underset{ }{N}}-CH_2-CH_2-\underset{\text{H}}{\underset{ }{N}}-}$
2	$-CH_2-\underset{\text{OH}}{\underset{ }{CH}}-CH_2-\overset{\oplus}{\text{N}}\text{C}_5\text{H}_4\text{N}^{\oplus}-CH_2-\underset{\text{OH}}{\underset{ }{CH}}-CH_2-\underset{\text{H}}{\underset{ }{N}}-CH_2-CH_2-\underset{\text{H}}{\underset{ }{N}}-CH_2-CH_2-\underset{\text{H}}{\underset{ }{N}}-}$ $2Cl^-$
3	$-CH_2-\underset{\text{OH}}{\underset{ }{CH}}-CH_2-\overset{\oplus}{\text{N}}\text{C}_5\text{H}_4\text{N}^{\oplus}-CH_2-\underset{\text{OH}}{\underset{ }{CH}}-CH_2-\underset{\text{H}}{\underset{ }{N}}-CH_2-CH_2-\underset{\text{H}}{\underset{ }{N}}-CH_2-CH_2-\underset{\text{H}}{\underset{ }{N}}-CH_2-CH_2-\underset{\text{H}}{\underset{ }{N}}-}$ Cl^-
4	$-CH_2-\underset{\text{OH}}{\underset{ }{CH}}-CH_2-\overset{\oplus}{\text{N}}\text{C}_5\text{H}_4\text{N}^{\oplus}-CH_2-\underset{\text{OH}}{\underset{ }{CH}}-CH_2-\underset{\text{H}}{\underset{ }{N}}-(CH_2)_6-\underset{\text{H}}{\underset{ }{N}}-}$ $\frac{1}{2}SO_4^{2-}$
5	$-CH_2-\underset{\text{OH}}{\underset{ }{CH}}-CH_2-\overset{\oplus}{\text{N}}\text{C}_5\text{H}_4\text{N}^{\oplus}-CH_2-\underset{\text{OH}}{\underset{ }{CH}}-CH_2-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{N}}-(CH_2)_6-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{N}}-}$ CH_3COO^-
6	$-CH_2-\underset{\text{OH}}{\underset{ }{CH}}-CH_2-\overset{\oplus}{\text{N}}\text{C}_5\text{H}_4\text{N}^{\oplus}-CH_2-\underset{\text{OH}}{\underset{ }{CH}}-CH_2-\underset{\text{H}}{\underset{ }{N}}-CH_2-CH_2-\underset{\text{H}}{\underset{ }{N}}-}$ $\frac{1}{2}SO_4^{2-}$

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob dokončování a praní vybarvení a/nebo tisků na textilních materiálech, obsahujících celulóзовá vlákna, pomocí vodorozpustných kationaktivních polyelektrolytů, vyznačující se tím, že se na vybarvený a/nebo potištěný textilní materiál působí při teplotách 10 až 100 °C vodnými roztoky, které obsahují 0,1 až 50 g.l⁻¹ vodorozpustných kationaktivních polyelektrolytů podle autorského osvědčení č. 245 170 obsahujících strukturální skupinu obecného vzorce (2)



kde

r je celé číslo 1, 2 nebo 3

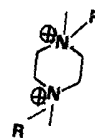
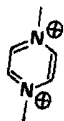
k je celé číslo 1 nebo 2

n je celé číslo 2 až 10

s je celé číslo 1, 2, 3 nebo 4

X je aniontový zbytek silné anorganické nebo organické kyseliny

M je heterocyklický zbytek vybraný ze skupiny zahrnující



kde

R je atom vodíku nebo alkyl s počtem uhlíků 1 až 4.