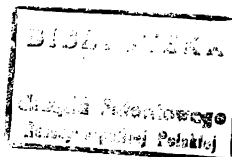


Warszawa, dnia 15 czerwca 1953 r.

D06L 3/00

URZĄD PATENTOWY



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 35352

Kl. 8 i, 5

L. B. Holliday & Co., Limited

(Huddersfield, Wielka Brytania),

Henry Bielby Appleton

(Huddersfield, Wielka Brytania)

i Peter Franz Kiehl

(Huddersfield, Wielka Brytania)

Sposób polepszania wyglądu materiałów włókienniczych i innych

Udzielono patentu z mocą od dnia 16 listopada 1949 r.

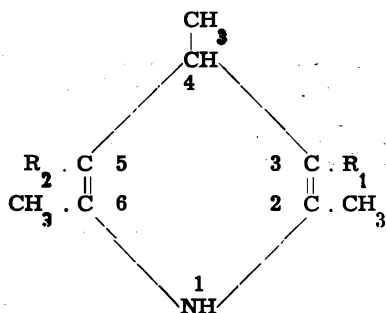
Pierwszeństwo: 17 listopada 1948 r. (Wielka Brytania)

Wiadomo, że pewne związki chemiczne, np. pochodne kumaryny, zwłaszcza β -metyloubelferon, podstawione pochodne kwasu dwuamino-stilbenodwusulfonowego oraz produkty kondensacji wywodzące się z haloidków cyjanurowych, działając na białe i mające być białymi materiały włókiennicze i inne substancje, powodują wzrost ich białości w sposób znacznie silniejszy, niż można to osiągnąć stosując zwykłe sposoby bielenia lub traktowania środkami barwiącymi na niebiesko, jak np. ultramaryną lub odpowiednimi barwnikami, a działając na materiały farbowane zwiększają pełnię i głębię barwy oraz jej czystość. W obu przypadkach przyczyną wymienionego działania jest właściwość wspomnianych związków, polegająca na fluorescencji, wywoływanej przez światło ultrafioletowe lub krótkie fale światła fioletowego.

Jeżeli białe lub mające być białymi materiały włókiennicze zanurzy się w rozcieńczonym roztworze wodnym jednego z wymienionych na wstępie związków, które, jak wiadomo, są wszystkie rozpuszczalne w wodzie, wówczas rozpuszczona substancja jest absorbowana przez włókna i po wysuszeniu powoduje znaczny wzrost bieli włókna. Obecność wymienionych substancji na włóknach można stwierdzić podając włókno działaniu promieni ultrafioletowych; widoczna jest wówczas fluorescencja mniej lub więcej niebieska, przy czym intensywność jej zależy w pewnej mierze od rodzaju zastosowanego związku chemicznego i jego powinowactwa do danego włókna. Włókna traktowane w podobny sposób wydają się przy dzielnym świetle znacznie bardziej białe, co jest spowodowane przemianą promieni ultrafioleto-

wych, zawartych w świetle dziennym, na promieniowanie widzialne.

Obecnie stwierdzono, że i inne substancje, należące do grupy dwuwodorokolidyny, posiadają wyżej opisane właściwości, i to w stopniu znacznie silniejszym niż jakikolwiek produkt znany dotychczas. Substancje te charakteryzuje poniższy wzór ogólny, oparty na podstawionej dwuwodorokolidynie:



We wzorze tym R_1 i R_2 oznaczają grupy estrowe alkylove lub alkarylove kwasów karbonowych; np. stwierdzono, że wspomniane właściwości posiada w szczególnie silnym stopniu ester dwuetylowy kwasu dwuwodorokolidynodwukarbonowego (ester dwuetylowy kwasu 2,4,6-trójmetylo-1,4-dwuwodoropirydyno-3,5-dwukarbonowego). Podobne właściwości posiada również ester dwubenzylowy wspomnianego kwasu.

Inne niższe estry także posiadają wymienione właściwości, np. ester dwumetylowy. Nie jest konieczne, aby R_1 i R_2 były jednakowe, gdyż np. produkt taki, jak ester 3-metylowo-5-etylowy kwasu 2,4,6-trójmetylo-1,4-dwuwodoropirydyno-3,5-dwukarbonowego posiada również wspomniane właściwości.

We wszystkich podanych wyżej przykładach związków R_1 i R_2 oznaczają grupę $-\text{COOR}$, gdzie R jest rodnikiem alkylovym lub alkarylovym. Nie ogranicza to jednak zakresu wynalazku, gdyż stwierdzono, że R_1 i R_2 mogą być np. grupami $-\text{CONHR}$, gdzie R oznacza fenyl lub pierścień fenylowy podstawiony, jak np. $-\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$; $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$; $-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ lub $-\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ i produkt otrzymany posiada również żądane właściwości.

Zamiast grupy metylowej w pozycji gamma, może być podstawiona inna grupa alkylova, np. grupa etylowa lub grupa arylowa.

Oprócz wymienionych związków można stosować również inne produkty, oparte na dwuwodorokolidynie i posiadające w różnym stopniu podane wyżej właściwości.

Ester dwuetylowy kwasu dwuwodorokolidynodwukarbonowego lub produkt jego podstawie-

nia są nierozpuszczalne lub słabo rozpuszczalne w wodzie, toteż należy przygotowywać je znanymi sposobami w postaci odpowiednio rozdrobnionej. Rozdrobnienie to można osiągnąć za pomocą środków chemicznych lub fizycznych, ewentualnie z zastosowaniem środków rozpraszających, np. ługów siarczynowych, mydła, produktów w rodzaju nekalu lub koloidów ochronnych. Można również stosować najpierw odpowiedni rozpuszczalnik, a następnie wytwarzać w roztworze wodnym odpowiednią zawiesinę.

W postaci rozproszonej związki typu podanego wyżej lub odpowiednie produkty podstawienia tworzą drobną zawiesinę wodną. Można je też stosować po wysuszeniu w postaci proszku.

Opisane związki chemiczne nadają się szczególnie dobrze do bielenia przędzy i towarów wełnianych. Można stosować je w kąpeli kwasnej lub obojętnej, jednak na proces bielenia ma korzystny wpływ dodatek do kąpeli 0,02 — 0,04 % kwasu, np. kwasu mrówkowego, octowego lub siarkowego.

Proces traktowania wymienionymi substancjami zgodnie z wynalazkiem może być prowadzony łącznie ze zwykłą obróbką w redukującej kąpeli, zawierającej hydrosiarczyn, albo po tej obróbce. W obu przypadkach po wypłukaniu i wysuszeniu efekt wybielenia wełny przekracza rezultaty, osiągane przy zastosowaniu znanych środków bielenia. Proces według wynalazku można również prowadzić równocześnie ze znaniem bieleniem za pomocą nadtlenu, jednak korzystniej jest prowadzić bielenie substancjami według wynalazku po bieleniu nadtleniem.

Stwierdzono również, że ester dwuetylowy kwasu dwuwodorokolidynodwukarbonowego, będący typowym przykładem produktów stosowanych według wynalazku, jest szczególnie skuteczny jako środek bielący w odniesieniu do wszystkich włókien zwierzęcych, przy czym osiągnięty efekt przewyższa odpowiedni efekt, osiągany przy stosowaniu znanych metod bielenia.

Sposób według wynalazku można korzystnie stosować nie tylko do wełny, ale i do jedwabiu, run owczych, futer króliczych oraz kombinacji, utworzonych z mieszanin włókien zwierzęcych. Ponadto produkty według wynalazku mają powinowactwo i są skuteczne również w odniesieniu do jedwabiu octanowego, nylonu oraz w mniejszym stopniu w odniesieniu do włókien celulozowych. Należy jednak nadmienić, że aczkolwiek produkty według wynalazku mają pewne powinowactwo do włókien wszystkich rodzajów, to jednak specjalnie nadają się do

bielenia wełny i wszystkich włókien zwierzęcych oraz syntetycznych, przy czym można poddawać obróbce włókna luźne, przędzę oraz materiały gotowe.

Sposób według wynalazku można również stosować do wełny barwionej na kolory pastelowe, przy czym najkorzystniej jest prowadzić ten proces jako dodatkowy. Wełna, farbowana uprzednio błękitem alizarynowym brylantowym B i traktowana dodatkowo np. estrem dwuetylowym kwasu dwuwodorokolidynodwukarbonowego, nabiera odcienia czystsze i głębsze.

Aczkolwiek ze względu na małą rozpuszczalność w wodzie preparatów według wynalazku wskazane jest przygotowywanie ich w postaci silnie rozdrobnionej, to jednak stwierdzono, że w temperaturze 60 — 70° C rozpuszczalność niektórych preparatów wzrasta dość znacznie. Np. rozpuszczalność estru dwuetylowego kwasu dwuwodorokolidynodwukarbonowego, wynosząca w temperaturze 15° C 0,0008 %, wzrasta w temperaturze 70° C do około 0,01 %. Przy tym stężeniu można w kąpeli o temperaturze 60° C skutecznie bielić wełnę i inne materiały, stosując zwykły roztwór wodny bez uprzedniego specjalnego rozdrabniania preparatu.

Ester dwuetylowy kwasu dwuwodorokolidynodwukarbonowego oraz inne produkty podstawienia są rozpuszczalne w wielu rozpuszczalnikach organicznych, np. w alkoholu metylowym, alkoholu etylowym, chloroformie, czterochlorku węgla, trójchloroetylenie, solwentnafcie i innych, oraz w pewnej mierze w wosku parafinowym i podobnych substancjach. Ma to duże znaczenie, ponieważ za pomocą odpowiednich rozpuszczalników można przenieść wspomniane preparaty na materiały także w tych przypadkach, w których użycie wody jest niedopuszczalne lub niewskazane, np. przy tak zwanym praniu na sucho, lakierowaniu i wykańczaniu metodą natryskową, w odniesieniu do preparatów toaletowych itd.

Przedmiot wynalazku jest objaśniony szczegółowo za pomocą przykładów, w których podano stosowanie estru dwuetylowego kwasu dwuwodorokolidynodwukarbonowego, określonego dla skrótowania jako „środek bielący”. Należy jednak zaznaczyć, że podane przykłady nie ograniczają zakresu wynalazku.

Przykład I. Bieloną przędzę wełnianą traktowano w kąpeli w stosunku np. 50 : 1, o temperaturze 40 — 50° C, zawierającej 1,0 — 2,0 % środka bielącego i 1 — 2 % kwasu mrówkowego. Po upływie 30 minut przędzę wyjęto z kąpeli, starannie wyżęto i wysuszono. Po tej obróbce wełna posiadała wygląd intensywnie

nie biały, przewyższający odpowiedni wygląd, jaki można uzyskać przy stosowaniu znanych metod.

Przykład II. Gotowy materiał wełniany traktowano jak w przykładzie I. Osiągnięto znaczne polepszenie bieli wykończonego materiału.

Przykład III. Przędzę i gotowy materiał wełniany traktowano w sposób podany w przykładzie I z tą jednak różnicą, że zawartość środka bielącego wynosiła 1 % lub mniej. Po obróbce, wyżęciu i wysuszeniu materiał był wyraźnie bielszy.

Przykład IV. Przędzę wełnianą lub materiał wełniany traktowano w kąpeli redukującej, zawierającej np. hydrozol lub blankit 1, i poddawano zwykłemu procesowi bielenia w temperaturze 40° C. Podczas redukującego procesu bielenia, lub dodatkowo po jego ukończeniu i po wyżęciu, materiał traktowano środkiem bielącym w ilości 2 % w stosunku do jego wagi, z dodatkiem kwasu mrówkowego w takiej ilości, aby przesunąć p_H poniżej 7. Cały ten proces prowadzono w temperaturze 40° C. Po wypłukaniu i wyżęciu przędza lub materiał wełniany były znacznie bielsze niż w przypadku stosowania samego hydrozolu lub blankitu 1. Środek redukujący nie oddziaływał na środek bielący.

Przykład V. Przędzę lub materiał wełniany bielono w zwykły sposób nadtlenkiem wodoru i po wypłukaniu traktowano 1,0 — 2,0 % środka bielącego wraz z 1,0 — 2,0 % kwasu mrówkowego przez 30 minut w temperaturze 40° C. Po wyżęciu i wysuszeniu biel materiału przewyższała znacznie biel, otrzymywaną przy użyciu samego nadtlenku wodoru. Ponieważ środek bielący nie ulega działaniu nadtlenku wodoru w jego stężeniu stosowanym podczas bielenia, przeto można prowadzić proces według wynalazku łącznie z bieleniem za pomocą nadtlenku wodoru.

Przykład VI. Wełnę farbowano np. w 0,2 % -wym roztworze brylantowego błękitu alizarynowego B i po ostudzeniu się kąpeli do 40 — 50° C dodano 1 — 2 % środka bielącego bez dodatku kwasu. Kąpiel utrzymywano w temperaturze 40° C przez 15 — 30 minut. Po wypłukaniu i wysuszeniu kolor wełny był czystszy i głębszy w odcieniu, niż to jest możliwe do osiągnięcia bez stosowania środka bielącego według wynalazku.

Proces ten można również prowadzić w ten sposób, że środek bielący dodaje się do kąpeli farbiarskiej na 15 minut przed końcem procesu farbowania lub bezpośrednio po jego ukończeniu, lecz bez chłodzenia kąpeli. W tych przy-

padkach efekt jest wprawdzie wyraźny, ale jednak gorszy niż w przypadku, podanym na wstępie przykładu.

Przykład VII. Bielenie skórek z jagniąt. Wyprawioną skórę z jagnięcia zanurzono w roztworze, zawierającym 220 g hydrozolu w 50 l wody i utrzymywano przez 5 godzin w temperaturze 40° C, po czym skórę wyjęto i traktowano przez 30 minut w kąpeli zawierającej 0,05 % środka bielącego z dodatkiem 1 — 2 % kwasu mrówkowego, w temperaturze 40—50° C. Po tej obróbce skórka była znacznie bielsza niż przy bieleniu wyłącznie hydrozolem.

Przykład VIII. Bielone skórki królicze z futrem traktowano w wodnej kąpeli o temperaturze 40° C, zawierającej 1 — 2 % środka bielącego. Po 30 minutach skórę wyjęto i wysuszone. Tak obróbką futerko było intensywnie białe.

Przykład IX. Przedzę lub materiał welniany traktowano w kąpeli zawierającej 1—2 % środka bielącego w postaci przygotowanej uprzednio zawiesiny lub nie przygotowanego wstępnie. Kąpiel zawierała dodatek 1 — 2 % kwasu mrówkowego, czas obróbki wynosił 30 minut, temperatura kąpeli 60° C. Stwierdzono, że materiał po tej obróbce był znacznie bielszy niż przed obróbką.

Przykład X. Włókna lub materiał nylonowy traktowano przez 30 minut w kąpeli o temperaturze 40 — 50° C, zawierającej 1—2 % środka bielącego oraz 1 — 2 % kwasu mrówkowego. Stwierdzono po wyjęciu i wysuszeniu, że nylon był znacznie bardziej biały niż przed obróbką.

Przykład XI. Materiał nylonowy traktowano przez 30 minut w kąpeli zawierającej 1 % środka bielącego i posiadającej temperaturę 40° C. Po wyjęciu, wysuszeniu i wyprasowaniu stwierdzono, że wykończony materiał jest znacznie bielszy niż przed obróbką.

Przykład XII. Jedwab octanowy traktowano w kąpeli zawierającej 1 — 2 % środka bielącego oraz 1 — 2 % kwasu mrówkowego i posiadającej temperaturę 40 — 50° C. Po 30 minutach materiał wyjęto i wysuszone. Był on znacznie bielszy niż przed obróbką.

Przykład XIII. Jedwab octanowy traktowano w sposób podany w przykładzie XI w kąpeli obojętnej. Po obróbce jedwab był znacznie bielszy niż przed obróbką.

Przykład XIV. Materiał bawełniany traktowano w kąpeli zawierającej 2 % środka bielącego oraz 10 % soli Glauberskiej i posiadającej temperaturę 50 — 60° C. Po 30 minutach materiał wyjęto i wysuszone. Był on wyraźnie bielszy niż przed obróbką i w świetle ultrafio-

letowym posiadał niebiesko - białą fluorescencję.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób polepszania wyglądu materiałów włókienniczych i innych, znamieny tym, że na materiały te działa się substancją, posiadającą budowę opartą na pierścieniu podstawionej dwuwodorokolidyny.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako substancję działającą stosuje się ester dwuetylowy kwasu dwuwodorokolidynodwukarbonowego (ester dwuetylowy kwasu 2,4,6-trójmetylo-1,4-dwuwodoropirydyno-3,5 - dwukarbonowego) lub odpowiedni ester dwumetylowy tegoż kwasu albo ester mieszanymetylowo-etylowo (ester 3-metylowo-5-etylowy kwasu 2,4,6-trójmetylo - 1,4-dwuwodoropirydyno-3,5-dwukarbonowego).
3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako substancję działającą stosuje się ester dwubenzylowy kwasu dwuwodorokolidynodwukarbonowego.
4. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako substancję działającą stosuje się ester dwuetylowy kwasu dwuwodorokolidynodwukarbonowego z grupą etylową w pozycji gamma (ester dwuetylowy kwasu 2,6-dwumetylo-4-etylo-1,4-dwuwodoropirydyno - 3,5-dwukarbonowego).
5. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako substancję działającą stosuje się ester dwuetylowy kwasu dwuwodorokolidynodwukarbonowego z grupą fenyłową w pozycji gamma (ester dwuetylowy kwasu 2,6-dwumetylo-4-fenylo - 1,4-dwuwodoropirydyno-3,5-dwukarbonowego).
6. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako substancję działającą stosuje się pochodną 3,5-dwuaminofenylo-dwuwodorokolidyny (2,4,6 - trójmetylo - 1,4-dwuwodoro-3,5-dwuaminofenylo-pirydyna) lub podstawioną pochodną fenyłową.
7. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako substancję działającą stosuje się podstawioną pochodną dwuwodorokolidyny, posiadającą właściwość dawania w świetle ultrafioletowym niebiesko-białej fluorescencji.
8. Sposób według zastrz. 1—6, znamieny tym, że substancję działającą stosuje się w postaci pasty, w której substancja ta jest w stanie znacznego rozdrobnienia.
9. Sposób według zastrz. 1—6, znamieny tym, że substancję działającą stosuje się przygotowaną w postaci zawiesiny wodnej.

10. Sposób według zastrz. 1—6, znamieny tym, że substancję działającą stosuje się przygotowaną w postaci suchego proszku.
11. Sposób według zastrz. 1—6, znamieny tym, że substancję działającą stosuje się przygotowaną w postaci roztworu.
12. Sposób według zastrz. 1—6, znamieny tym, że wykonuje się go równocześnie z procesem farbowania wełny.
11. Sposób według zastrz. 1—6, znamieny tym, że wykonuje się go jako czynność dodatkową po wyfarbowaniu wełny.

L. B. Holliday Co., Limited

Henry Bielby Appleton

Peter Franz Kiehl

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych