

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 14.01.78 (P. 204014)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 10.09.79

Opis patentowy opublikowano: 31.01.1982

Int. Cl.²
D06P 3/00

Twórcy wynalazku: Małgorzata Solarz, Włodzimierz Szczepaniak, Stefan Paliga, Stanisław Wypych

Uprawniony z patentu: Centralny Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Przemysłu Bawełnianego, Łódź (Polska)

Sposób ciągłego barwienia lub drukowania wyrobów z włókien celulozowych lub ich mieszanek z włóknami poliamidowymi

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób ciągłego barwienia lub drukowania wyrobów z włókien celulozowych lub ich mieszanek z włóknami poliamidowymi rozpuszczalnymi w wodzie barwnikami reaktywnymi zawierającymi ugrupowanie β -chlorowinylosulfonylowe lub β,β -dwuchloroetylosulfonylowe.

Barwienie włókien celulozowych rozpuszczalnymi w wodzie barwnikami reaktywnymi jest powszechnie znane. Z opracowania Z. Olszewskiego i J. Papierskiego pt. „Właściwości aplikacyjne barwników poliaktynowych” (Technik Włókienniczy nr 6, 1976) znany jest sposób barwienia lub drukowania wyrobów z włókien celulozowych barwnikami zawierającymi udział reaktywny β -chlorowinylosulfonylowy lub β,β -dwuchloroetylosulfonylowy, w którym stosuje się drukarskie pasty lub barwiarские kąpiele zawierające jako środki zasadowe wodorowęglan lub węglan sodowy, oraz sposób dwuetapowy, w którym stosuje się drukarskie pasty lub barwiarские kąpiele obojętne oraz alkaliczne roztwory, na przykład wodorotlenku sodowego i węglanu sodowego dla wywołania reakcji między barwnikiem i tworzywem włókna celulozowego.

Znane jednoetapowe procesy barwienia lub drukowania stwarzają poważne trudności z uzyskaniem powtarzalnych efektów kolorystycznych wybarwień i wydruków obrabianych materiałów włókienniczych ze względu na dużą wrażliwość układów β -chlorowinylosulfonylowego i β,β -dwuchloroetylo-

2

sulfonylowego na działanie wodnych zasadowych roztworów, natomiast metody dwuetapowe jako procesy długotrwałe są mało racjonalne z punktu widzenia ekonomicznego.

5 Znany sposób barwienia mieszanki włókien celulozowo-poliamidowych barwnikami reaktywnymi polega na stosowaniu, w procesie dwustopniowym, reaktywnych barwników w środowisku kwaśnym, na przykład kwasu octowego, dla wybarwienia składnika poliamidowego i rozpuszczalnych barwników, reaktywnych wobec tworzywa celulozowego w środowisku zasadowym, na przykład, węglanu sodowego. Wadą tego sposobu jest konieczność stosowania różnych barwników dla obu rodzajów włókien mieszanki.

10 Znane sposoby drukowania mieszanki włókien poliamidowo-celulozowych polegają na drukowaniu materiału włókienniczego barwnikami kadziowymi lub pigmentami.

15 Znany jest sposób drukowania mieszanki włókien celulozowo-poliamidowych rozpuszczalnymi barwnikami reaktywnymi z układem dwuchlorochinoksalinowym, który to sposób polega na nanoszeniu na wyrób drukarskiej pasty obojętnej lub zawierającej środki kwasotwórcze, na przykład siarczan amonowy, a następnie wywołaniu reakcji barwnika z tworzywem włókna celulozowego w kąpieli alkalicznej, na przykład, wodorotlenków i węglanów metali alkalicznych.

14

2

21

3

3

40

45

5

55

6

Przykład I. Tkaninę bawełnianą merceryzowaną, wydrukowano drukarską pastą zawierającą: 20 części barwnika w postaci soli sodowej kwasu 1-(2',5'-dwuchloro-4'-sulfo)-fenylo-3-metylo-4-(3"-β-chlorowinylosulfonylo)-fenyloazo-5-pirazolonowego, 15 części trójchlorooctanu sodowego, 10 części metanitro-benzeno-sulfonianu sodowego, 75 części mocznika, 570 części zagęstnika alginianowego 4 procentowego, 310 części wody. Wydrukowaną tkaninę wysuszono w temperaturze 100°C, w czasie 1 minuty. Po obróbce termicznej tkaninę poddano procesowi płukania w zimnej wodzie i gorącej wodzie, a następnie mydlenia w wodnym roztworze anionowego środka piorącego w temperaturze 95°C, ponownemu płukaniu w cieplej i zimnej wodzie i suszeniu. Uzyskano intensywne żółte wydruki o wysokich odpornościach na działanie czynników mokrych.

Przykład II. Tkaninę z włókna polinosic poddano procesowi ługowania wodorotlenkiem sodowym o stężeniu 3° Be. Następnie tkaninę wykwaszono kwasem octowym i starannie wypłukano. Tak przygotowaną tkaninę wydrukowano drukarską pastą o składzie jak w przykładzie I, a następnie poddano ją procesowi suszenia w temperaturze 100°C, w czasie 1 minuty i parowania w temperaturze 140°C, w atmosferze pary nasyconej, w czasie 1 minuty. Po praniu, jak w przykładzie I, uzyskano intensywne wydruki o wysokich odpornościach.

Przykład III. Przygotowano kąpiel zawierającą w litrze: 20 części barwnika, jak w przykładzie I, 15 części tróchlorooctanu sodowego, 10 części soli sodowej kwasu 4-nitrofenylosulfonowego, 50 części mocznika, 1 część niejonowego środka zwilżającego, 879 części wody. Tak przygotowaną kąpielą napawano tkaninę bawełnianą stosując dwukrotne napawanie i dwukrotne odżecier. Stopień odżecier 75%. Napojoną tkaninę suszono na suszarce ramowej w temperaturze 100°C, w czasie 1 minuty, a następnie parowano w porze nasyconej w temperaturze 140°C, w czasie 1 minuty. Po parowaniu tkaninę płukano w zimnej i ciepłej wodzie, mydłono w wodnym roztworze anionowego środka piorącego w temperaturze 95°C, ponownie płukano w gorącej i zimnej wodzie, suszono. Uzyskano żółte wybarwienie odporne na czynniki mokre i tarcie.

Wykonano proces barwienia tkaniny bawełnianej stosując tę samą napawającą kąpiel ale w 48 godzin od momentu przygotowania kąpeli. Nie stwierdzono różnic w intensywności i odporności wybarwienia w stosunku do wartości uzyskanych w przypadku wyżej opisanego barwienia świeżo przygotowaną kąpielą.

Przykład IV. Przygotowano drukarską pastę zawierającą 20 części barwnika (w postaci soli sodowej): 1-amino-4-[-5'-amino-2'-sulfo-4'-sulfon-(3'-β,β-dwuchloroetylosulfonylo)-fenyloamido]-fenyloamino-1-antrachinono-2-sulfonowego, 20 części mrówczanu sodowego, 10 części soli sodowej kwasu 4-nitrofenylosulfonowego, 75 części mocznika, 555 części zagęstnika alginianowego 4 procentowego, 320 części wody miękkiej. Pastą drukowano tkaninę bawełnianą oraz tkaninę z włókien polinosic przygotowaną w sposób jak w przykładzie 2. Wydrukowane tkaniny podzielono na dwie części. Część tkanin poddano procesowi obróbki termicznej i procesowi płukania i prania jak w przykładzie I. Uzyskano niebieskie wydruki o wysokich odpornościach na działanie czynników mokrych. Pozostałe części wydrukowanej tkaniny bawełnianej i tkaniny z włókna polinosic poddano procesowi suszenia i pozostawiono na 50 godzin. Po tym czasie wykonano parowanie w warunkach jak w przykładzie I. Uzyskano wydruki, o intensywności i trwałości jak w przypadku tkanin parowanych bezpośrednio w procesie drukowania i suszenia.

Przykład V. Przygotowano pastę drukarską o następującym składzie: 20 części barwnika będącego produktem sulfonowania 2-metylofenyloamidu kwasu 2-hydroksynaftaleno-1-(3'-β-chlorowinylosulfonylo)-fenyloazo-3-karboksylowego, 10 części chlorooctanu sodowego, 10 części soli sodowej kwasu 4-nitrofenylosulfonowego, 75 części mocznika, 550

części zagęstnika alginianowego 4 procentowego i 335 części wody. Drukarską pastą wykonano druk na tkaninie bawełnianej, którą następnie poddano procesowi suszenia, parowania i procesowi prania jak w przykładzie I. Uzyskano czerwone wydruki o dobrych odpornościach na działanie czynników mokrych.

Przykład VI. Przygotowano drukarską pastę o składzie: 10 części soli sodowej 1-amino-4-[-5'-amino-2'-sulfo-4'-sulfon-(3'-β-chlorowinylosulfonylo)-fenyloamido]-fenyloamino-1'-antrachinono-2-sulfonowego, 10 części soli sodowej kwasu 1-hydroksynaftaleno-8-metyloacetyloamino-2-(2'-metoksy-5'-β-chlorowinylosulfonylo)-fenyloazo-3,6-dwusulfonowego, 15 części mrówczanu trójetyloamoniowego, 10 części soli sodowej kwasu 4-nitrofenylosulfonowego, 75 części mocznika, 560 części zagęstnika alginianowego 4 procentowego, 330 części wody. Tkaninę bawełnianą wydrukowano przygotowaną pastą, a następnie poddano obróbce cieplnej i praniu technologicznemu jak w przykładzie I. Uzyskano fioletowe wydruki o wysokich odpornościach na działanie czynników mokrych, tarcie i rozpuszczalników organicznych.

Przykład VII. Przygotowano drukarską pastę o następującym składzie: 20 części barwnika w postaci soli sodowej kwasu 1-hydroksynaftaleno-2-(2'-metoksy-5'-β-chlorowinylosulfonylo)-fenyloazo-3,6-dwusulfonowego, 5 części tróchlorooctanu sodowego, 10 części soli sodowej kwasu 4-nitrofenylosulfonowego, 5 części soli dwusodowej dwu(2-sulfonafitylo-1)-metanu, 50 części mocznika, 750 części zagęstnika alginianowego 4 procentowego i 160 części wody. Tak przygotowaną pastą drukowano dzianinę o składzie poliamid/celuloza 50:50%. Z drukowaną dzianinę poddano procesowi suszenia w temperaturze 100°C w czasie 1 minuty, a następnie procesowi parowania w atmosferze pary nasyconej w temperaturze 150°C, w czasie 3 minut. Po parowaniu dzianinę starannie płukano w zimnej i gorącej wodzie, prano w temperaturze wrzenia w roztworze anionowego środka piorącego, ponownie starannie płukano i suszono. Uzyskano oranżowe wydruki o wysokich odpornościach, o dobrym przebarwieniu obydwu składników mieszanki włókien.

Przykład VIII. Zdrukowano dzianinę poliamidowo-celulozową o składzie 50:50% pastą jak w przykładzie I, z tym, że jako związek alkaliotwórczy zastosowano w drukarskiej paście 5 części mrówczanu sodowego. Uzyskano wydruki o dobrych efektach kolorystycznych i wysokich odpornościach. Wykonano proces drukowania dzianiny poliamidowo-celulozowej o składzie 50:50% tą samą drukarską pastą ale w 48 godzin od momentu przygotowania pasty. Uzyskano wydruki o równie dobrej intensywności i odpornościach.

Przykład IX. Przygotowano drukarską pastę o składzie: 20 części soli sodowej kwasu 1-(4'-sulfofenylo)-3-metylo-4-(3'-β-chlorowinylosulfonylo-4'-metylo)-fenyloazo-5-pirazolonowego, 5 części dwuchlorooctanu sodowego, 5 części soli sodowej kwasu 4-nitrofenylosulfonowego, 5 części dwu(2-sulfonafitylo-1)-metanu, 50 części mocznika, 755 części zagęstnika alginianowego 4 procentowego, 160

części wody. Pastą zadrukowano dzianinę poliamidowo celulozową o składzie 50:50 %, którą następnie suszono w czasie 1 minuty w temperaturze 100°C i parowano w temperaturze 160°C w atmosferze pary nasyconej w czasie 1 minuty. Po płukaniu i praniu jak w przykładzie I, uzyskano żółte zabarwienie, równomierne na obydwu składnikach mieszanki.

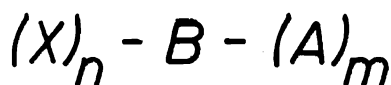
Przykład X. Przygotowano drukarską pastę zawierającą: 20 części barwnika w postaci soli dwusodowej dwusulfo-dwu(2-metylo-5-β-chlorowinylosulfonylo-sulfonamido-1)ftalocyjaniny miedziowej, 2 części mrówczanu pirydyniowego, 10 części soli sodowej kwasu 4-nitrofenylosulfonowego, 5 części dwu(2-sulfonaftaleno-1)-metanu, 50 części mocznika, 750 części zagęstnika alginianowego 4 procentowego, 163 części wody miękkiej. Pastą zadrukowano dzianinę z mieszanki włókien poliamidowo-celulozowych o składzie 50:50 %, którą wysuszono i poddano parowaniu w temperaturze 130°C w czasie 6 minut. Następnie dzianinę wypłukano i wyprano jak w przykładach opisanych wyżej. Uzyskano turkusowo-niebieskie zabarwienie obydwu rodzajów włókien.

Przykład XI. Przygotowano napawającą kąpiel o składzie: 20 części barwnika: soli sodowej kwasu 1-(2',5'-dwuchloro-4'-sulfo)-fenylo-3-metylo-4(3"-β-chlorowinylosulfonylo)-fenyloazo-5-pirazolowego, 2 części związku mrówczanu potasowego, 5 części soli sodowej kwasu 4-nitrofenylosulfonowego, 5 części dwu(2-sulfonaftaleno-1)-metanu, 50 części mocznika, 1 część niejonowego środka zwilżającego, 50 części alginianu sodowego 2 procentowego, 867 części wody. Kąpielą napawano tkaninę poliamidowo-celulozową o składzie 50:50 %, stosując dwu-

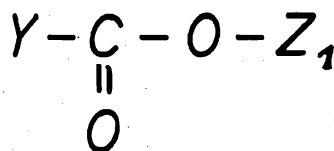
krotne napawanie i dwukrotne odżęcie. Stopień odżęcia 70 %. Następnie tkaninę suszono w temperaturze 100°C w czasie 1 minuty i parowano w atmosferze pary nasyconej w temperaturze 140°C w czasie 5 minut, po czym ją wyprano i wypłukano jak w przykładzie I. Uzyskano żółte wybarwienie obydwu rodzajów włókien. Wykonano barwienie tkaniny w sposób jak wyżej z tym, że wysuszoną tkaninę poddano procesowi parowania po 48 godzinach. Intensywność i odporność uzyskanego wybarwienia były równorzędne z otrzymanymi uprzednio.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób ciągłego barwienia lub drukowania wyrobów z włókien celulozowych lub ich mieszanek z włóknami poliamidowymi barwnikami o wzorze ogólnym 1, w którym B oznacza resztę barwnika azowego, korzystnie monoazowego, antrachinonowego lub ftalocyjaninowego, X oznacza ugrupowanie β-chlorowinylosulfonyłowe lub β,β-dwuchloroetylosulfonyłowe, m oznacza cyfrę 1, 2 lub 3, natomiast A oznacza anionową grupę jak: $-\text{SO}_3\text{Z}$, $-\text{COOZ}$, gdzie Z oznacza atom wodoru lub atom metalu alkalicznego, n oznacza cyfrę 1, 2, 3 lub 4, korzystnie 1, **znamienny tym**, że wyrób drukuje się drukarską pastą lub napawą barwniczą kąpielą zawierającą barwnik o wzorze ogólnym 1, oraz związek o wzorze ogólnym 2, w którym Y oznacza atom H lub grupę $-\text{CH}_3$, $-\text{CCl}_3$, $-\text{CHCl}_2$, $-\text{CH}_2\text{Cl}$, Z_1 oznacza atom metalu alkalicznego lub Z_1 oznacza HNR_3^+ , gdzie R oznacza grupę $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2^+$, $-\text{CH}_3$, lub Z_1 oznacza $\text{HN-C}_6\text{H}_5^+$, a następnie wyrób poddaje się procesowi suszenia i procesowi obróbki termicznej w temperaturze od 130°C do 160°C, w czasie od 1 do 6 minut.



wzór 1



wzór 2