

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y

P A T E N T U T Y M C Z A S O W E G O

80542

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 29.06.1970 (P. 141 663)

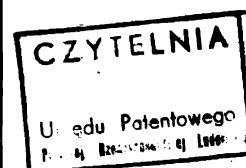
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 10.04.1973

Opis patentowy opublikowano: 25.11.1975

Kl. 8m,1/01

MKP D06p 1/38



Twórca wynalazku: Andrzej Wawrzyniak

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Łódzka, Łódź (Polska)

Sposób barwienia i drukowania wyrobów z włókien celulozowych naturalnych i regenerowanych

Przedmiotem wynalazku jest sposób barwienia i drukowania wyrobów z włókien celulozowych naturalnych i regenerowanych, barwnikami reaktywnymi jednochlorotrójazyńlowymi wielofunkcyjnymi.

Dotychczas do barwienia lub drukowania wyrobów z włókien celulozowych używano barwników reaktywnych jednochlorotrójazyńlowych, winylosulfonylowych, sulfonowinyloamidowych i innych posiadających w cząsteczkach wbudowany układ zdolny do reakcji chemicznej z grupami hydroksylowymi celulozy. Procentowe chemiczne przereagowanie tych barwników z grupami hydroksylowymi włókna celulozowego wynosi 60–70%, w związku z czym duża ilość barwnika reaktywnego bo 30–40% ulega reakcji hydrolizy i jest stracona.

Znane jest także barwienie i drukowanie wyrobów z włókien celulozowych za pomocą barwników azowych kwasowych, antrachinonowych, ftalocyjaninowych lub azowych metalokompleksowych typu 1:1 lub 1:2 w obecności wielofunkcyjnych substancji posiadających wolne układy reaktywne.

Opisany w podręczniku Adama Łukosia i Władysława Ornafa „Barwniki reaktywne” sposób barwienia i drukowania wyrobów z włókien celulozowych polega na reakcji barwnika kwasowego posiadającego grupę hydroksylową w położeniu –4– do wiązania azowego przez preparat Fixierer P z włóknem celulozowym, przy czym preparat ten jest stosowany w obecności barwników Primazin posiadających układy akrylilowe oraz do barwników Basazol nie posiadających własnego układu reaktywnego.

Omówiony w polskim opisie patentowym nr 43651 sposób dotyczący otrzymywania barwników reaktywnych jednochlorotrójazyńlowych, nie posiadających w cząsteczce grup sulfonamidowych ani sulfonalkiloamidowych polega na reakcji kondensacji chlorku cyjanuru z benzenosulfonamidem, a następnie z barwnikiem monoazowym kwasowym posiadającym wolną grupę aminową.

Opisany w patencie polskim nr 46790 sposób polega na otrzymywaniu barwników zawieszinowych jednochlorotrójazyńlowych nie posiadających grup solotwórczych, nierozpuszczalnych w wodzie, stosowanych do barwienia wyrobów z włókien poliamidowych.

W patencie NRF nr 1007451 omówiono otrzymywanie barwników reaktywnych w reakcji chlorku cyjanurowego, przy czym występujący w barwniku składnik bierny posiada w przewodzie grupy sulfonetylofenyloamidowe i sulfonamidodwumetylowe.

Natomiast w Przeglądzie Włókienniczym nr 1/1967, str. 45–47 podano sposób barwienia i drukowania wyrobów z włókien celulozowych przy użyciu barwników kwasowych, metalokompleksowych typu 1:2 (Polfalanów) w obecności wolnego układu reaktywnego, które ze względu na ograniczoną rozpuszczalność w wodzie posiadają niski stopień przereagowania z włókien przez wolny układ reaktywny dając w efekcie niedostateczne trwałości wybarwień, szczególnie na tarcie suche, mokre i pranie.

Stwierdzono, że barwniki reaktywne jednochlorotrójazyńlowe wielofunkcyjne o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym Ar i Ar₁ – oznaczają aromatyczne pierścienie benzenowe, naftalenowe lub 1-fenilo-3-metylo-5-pirazolonu posiadające w położeniach orto do wiązania azotowego atomy lub grupy V i V₁ oraz w dowolnych położeniach takie podstawniki jak atomy chloru grupy nitrowe i inne, Ar₂ – oznacza aromatyczny pierścień benzenu lub naftalenu posiadające w dowolnym położeniu takie podstawniki jak atomy chloru, grupy nitrowe i inne, Ar₃ – oznacza aromatyczny pierścień benzenu, V i V₁ – oznaczają H i OH przy czym V i V₁ są różne od siebie, X – oznacza SO₂HN₂, SO₂NHR lub SO₂NHAr₃, przy czym R – oznacza CH₃ lub C₂H₅, X₁ – oznacza Cl, Br, F, Z₁ – oznacza SO₃Na, Z₂ – oznacza H lub SO₃Na, R₁ i R₂ – oznaczają H, CH₃, C₂H₅, n – oznacza liczbę 1 lub 2, posiadające w cząsteczce w dowolnych położeniach grupy sulfonamidowe, sulfonalkilamidowe lub sulfonaryloamidowe w obecności wielofunkcyjnej substancji posiadającej wolne układy reaktywne trwale barwią lub zadrukowują wyroby z włókien celulozowych.

W sposobie według wynalazku do kąpieli barwiącej lub pasty drukarskiej obok barwnika o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenia, dodaje się wielofunkcyjną substancję posiadającą wolne układy reaktywne w ilości najkorzystniej 50% tych substancji użytych w stosunku do masy barwnika, na przykład 1,3,5-trójakrylilo-sześćiohydro-s-trójązyny lub inną podobną posiadającą ugrupowania winylowe, wodorowęglan sodowy albo wodorowęglan potasowy lub węglan sodowy czy węglan potasowy. Tak przygotowaną kąpielą barwiącą czy pastą drukarską napawa się lub zadrukowuje wyrób z włókien celulozowych, na przykład tkaninę, którą poddaje się procesowi suszenia w temperaturze 333°K. Po wysuszeniu napojonej lub zadrukowanej tkaniny poddaje się ją termicznej obróbce, podczas której następuje jednocześnie reakcja przyłączenia i podstawienia barwnika z grupami hydroksylowymi celulozy, zabiegu tego dokonuje się podczas obojętnego parowania w temperaturze 375–378°K w czasie 10–15 minut lub procesu dogrzewania w temperaturze 413°K w czasie 5 minut. Po procesie termicznej obróbki, tkaninę celulozową trwale zabarwioną lub zadrukowaną poddaje się procesowi intensywnego płukania w zimnej wodzie następnie w gorącej wodzie po czym procesowi prania w kąpieli piorącej zawierającej węglan sodowy i środek piorący.

Sposób barwienia lub drukowania według wynalazku pozwala osiągnąć wysoki stopień przereagowania z grupami hydroksylowymi celulozy barwników reaktywnych jednochlorotrójazyńlowych wielofunkcyjnych rzędu 95%. Otrzymane wybarwienia i wydruki wykazują dużą odporność na czynniki mokre i światło. Druk sposobem według wynalazku daje po procesie prania czyste efekty bieli w miejscach nie zadrukowanych.

Niżej podane przykłady bliżej wyjaśniają istotę wynalazku nie ograniczając jego zakresu. W poniższych przykładach części wagowe oznaczają gramy, części objętościowe mililitry.

Przykład I. W celu otrzymania kąpieli do barwienia ciągłego rozpuszcza się 15 części wagowych barwnika otrzymanego przez dwukrotną kondensację chlorku cyjanurowego z kwasem 1-amino-8-naftaleno-3,6-dwusulfonowym i N-metyloaniliną oraz sprzęganie ze zdwuazowanym anilino-4-sulfonamidem, 7,5 g części wagowych 1,3,5-trójakrylilo-sześćiohydro-s-trójązyny, 100 części wagowych mocznika, 10 części wagowych Nitrolu S w 792,5 częściach wagowych ciepłej wody o temperaturze 323°K. Po dokładnym rozpuszczeniu dodaje się 50 części wagowych 4% zagęszczenia alginowego. Następnie dodaje się 25 części wagowych wodorowęglanu sodowego i tak przygotowaną kąpiel dwukrotnie napawa się wyrób celulozowy w temperaturze 323°K stosując po każdym napojeniu odżęcie. Tak napojoną i odżętą tkaninę poddaje się procesowi suszenia w temperaturze 333°K a następnie procesowi obojętnego parowania w temperaturze 378°K w czasie 15 minut. Tak utrwalone wybarwienie poddaje się płukaniu w zimnej wodzie i ciepłej, praniu, ponownie płukaniu oraz suszeniu.

Przykład II. W celu otrzymania pasty drukarskiej rozpuszcza się 15 części wagowych barwnika otrzymanego przez dwukrotną kondensację chlorku cyjanurowego z kwasem 1-amino-8-naftalo-4,6-dwusulfonowym i kwasem anilino-4-sulfonowym oraz sprzęganie otrzymanego produktu ze zdwuazowanym anilino-4-sulfonamidem, 7,5 części wagowych 1,3,5-trójakrylilo-sześćiohydro-s-trójązyny, 100 części wagowych mocznika, 10 części wagowych Nitrolu S w 302,5 częściach wagowych ciepłej wody o temperaturze 323°K, dodaje się 540 części wagowych 4% zagęszczenia alginowego a po dokładnym wymieszaniu składników dodaje się 25 części wagowych wodorowęglanu sodowego. Tak przygotowaną pastę drukarską zadrukowuje się tkaninę z włókien celulozowych metodą druku filmowego po czym poddaje się suszeniu w temperaturze 333°K i procesowi dogrzewania w temperaturze 413°K w czasie 5 minut. Tak utrwalone wydruki poddaje się procesowi

intensywnego płukania w zimnej wodzie i ciepłej a następnie pierze się w zasadowej kąpieli piorącej w temperaturze 368°K , po czym płucze się w gorącej i zimnej wodzie oraz suszy.

Przykład III. W celu otrzymania kąpieli do barwienia ciągłego rozpuszcza się 15 części wagowych barwnika otrzymanego przez dwukrotną kondensację chlorku cyjanurowego z kwasem 3-N-metyloamino-8-naftalo-6-sulfonowym i kwasem anilino-2,5-dwusulfonowym oraz sprzęganie ze zdwuazowym anilino-3-sulfonamidem, 7,5 części wagowych 1,3,5-trójakrylo-sześciohydro-s-trójazyny, 100 części wagowych mocznika, 10 części wagowych Nitrolu S w 792,5 części wagowych ciepłej wody o temperaturze 323°K . Po dokładnym rozpuszczeniu powyższych produktów dodaje się 50 części wagowych 4% zagęszczenia alginowego. Następnie dodaje się 25 części wagowych wodorowęglanu sodowego i tak przygotowaną kąpielą dwukrotnie napawa się wyrób celulozowy w temperaturze 323°K , stosując po każdym napojeniu odżęcie. Tak napojoną i odżętą tkaninę poddaje się procesowi suszenia w temperaturze 333°K a następnie procesowi obojętnego parowania w temperaturze 378°K w czasie 15 minut. Tak utrwalone wybarwienia poddaje się płukaniu w zimnej i ciepłej wodzie, praniu, ponownie płukaniu oraz suszeniu.

Przykład IV. W celu otrzymania pasty drukarskiej rozpuszcza się 15 części wagowych barwnika otrzymanego przez dwukrotną kondensację chlorku cyjanurowego najpierw z barwnikiem monoazowym otrzymanym przez sprzęganie zdwuazowanego kwasu 3-aminoanilino-4-sulfonowego z 4-sulfonoamido-1-fenilo-3-metylo-5-pirazolonem a następnie z kwasem anilino-2,4-dwusulfonowym, 7,5 części wagowych 1,3,5-trójakrylo-sześciohydro-s-trójazyny, 100 części wagowych mocznika, 10 części wagowych Nitrolu S w 302,5 częściach objętościowych ciepłej wody o temperaturze 323°K , dodaje się 540 części wagowych 4% zagęszczenia alginowego a po dokładnym wymieszaniu składników dodaje się 25 części wagowych wodorowęglanu sodowego. Tak przygotowaną pastą drukarską zadrukowuje się tkaninę z włókien celulozowych metodą druku rotacyjnego, po czym poddaje się ją suszeniu w temperaturze 333°K i procesowi dogrzewania w temperaturze 413°K w czasie 5 minut. Tak utrwalone wydruki poddaje się procesowi intensywnego płukania w zimnej i ciepłej wodzie a następnie pierze się w zasadowej kąpieli piorącej w temperaturze 368°K , po czym płucze w gorącej i zimnej wodzie oraz suszy.

Przykład V. W celu otrzymania pasty drukarskiej rozpuszcza się w 25 części wagowych barwnika otrzymanego przez dwukrotną kondensację chlorku cyjanurowego najpierw z barwnikiem monoazowym otrzymanym przez sprzęganie zdwuazowanego 1-naftalo-amino-3,6-dwusulfonamidu z solą sodową kwasu 1-hydroksy-8-aminonaftaleno-3,6-dwusulfonowego, a następnie z metylo-feniloaminą, 12,5 części wagowych 1,3,5-trójakrylo-sześciohydro-s-trójazyny, 100 części wagowych mocznika, 10 części wagowych Nitrolu S, w 327,5 częściach objętościowych ciepłej wody o temperaturze 323°K , dodaje 500 części wagowych 4% zagęszczenia alginowego, a po dokładnym wymieszaniu składników dodaje się 25 części wagowych wodorowęglanu sodowego. Tak przygotowaną pastą drukarską zadrukowuje się tkaninę metodą druku filmowego, po czym poddaje się ją suszeniu w temperaturze 333°K i procesowi obojętnego parowania w temperaturze 378°K w czasie 15 minut. Tak utrwalone wydruki poddaje się procesowi intensywnego płukania w zimnej i ciepłej wodzie, a następnie prania w zasadowej kąpieli piorącej w temperaturze 368°K , po czym płucze w gorącej i zimnej wodzie oraz suszy.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób barwienia i drukowania wyrobów z włókien celulozowych naturalnych i regenerowanych wielofunkcyjnymi barwnikami reaktywnymi jednochlorotrójazynylowymi w obecności wielofunkcyjnej substancji posiadającej wolne układy reaktywne, drogą termicznej obróbki dokonywany w procesie parowania lub dogrzewania, znamienny tym, że do kąpieli barwiącej lub pasty drukarskiej dodaje się barwnik o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym Ar i Ar_1 — oznaczają aromatyczne pierścienie benzenu, naftalenu lub 1-fenilo-3-metylo-5-pirazolonu posiadające w położeniach orto do wiązania azotowego atomy lub grupy V i V_1 oraz w dowolnych położeniach takie podstawniki jak atomy chloru grupy nitrowe i inne, Ar_2 — oznacza aromatyczny pierścień benzenu lub naftalenu posiadające w dowolnym położeniu takie podstawniki jak atomy chloru, grupy nitrowe i inne, Ar_3 — oznacza aromatyczny pierścień benzenu, V i V_1 — oznaczają H i OH , przy czym V i V_1 są różne od siebie, X — oznacza SO_2NH_2 , SO_2NHR lub SO_2NHAr_3 , przy czym R — oznacza CH_3 lub C_2H_5 , X_1 oznacza Cl , Br , F , Z_1 oznacza SO_3Na , Z_2 oznacza H lub SO_3Na , R_1 i R_2 oznaczają H , CH_3 , C_2H_5 , zaś n oznacza liczbę 1 lub 2.

