



Patent dodatkowy
do patentu

nr 49329

Zgłoszono: 09.X.1961 (P 97 457)

Pierwszeństwo: 02.III.1961 Szwajcaria

Opublikowano: 16.VIII.1965

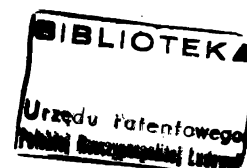
Kl 8 m, 2/01

MKP D 06 p

UKD

3/14

Właściciel patentu: CIBA Société Anonyme, Bazyleja (Szwajcaria)



Sposób barwienia włókien zawierających azot barwnikami metalizowanymi

1

Przedmiotem patentu głównego nr 49.329 jest sposób barwienia lub drukowania włókien zawierających azot, polegający na tym, że na włókna wprowadza się wodną kąpiel lub pastę, zawierającą barwnik do wełny i środek pomocniczy, który z wodą i ewentualnie z dodatkami zdolny jest do tworzenia układu składającego się z dwóch ciekłych wodnych faz o ograniczonej wzajemnej rozpuszczalności, przy czym stosunek ilościowy wody (zawierającej ewentualnie dodatki) do środka pomocniczego jest tak dobrany, aby powstawał układ o ograniczonej rozpuszczalności (koazerwacja), przy czym taki układ istnieje już przy stosunkowo małej zawartości środka pomocniczego i w dużym zakresie tego układu o ograniczonej rozpuszczalności faza bogatsza w środek pomocniczy stanowi główną część układu, po czym materiał włóknisty pokryty wodną kąpielą poddaje się bez suszenia pośredniego obróbce cieplnej na mokro.

Stwierdzono obecnie, że sposób ten nadaje się zwłaszcza do barwienia barwnikami dającymi się metalizować w jednym zabiegu roboczym. Przedmiotem wynalazku jest zatem sposób barwienia włókien polegający na tym, że stosuje się wodne kąpiele, które oprócz środka pomocniczego zawierają barwnik dający się metalizować oraz środek oddający chrom lub kobalt.

Stosowane w sposobie według wynalazku barwniki powinny zawierać takie ugrupowania atomów, na przykład ugrupowanie o, o'-dwuhydroksyazowe,

2

o-hydroksy-o'-karboksyazowe, o-hydroksy-o'-aminoazowe, sąsiednie grupy hydroksy w pierścieniach antrachinonu, reszty kwasu salicylowego i hydroksychinoliny, które zdolne są do tworzenia z chromem lub kobaltem związków kompleksowych. Korzystnie stosuje się tak zwane barwniki do chromowania. Zaletą sposobu według wynalazku polega zwłaszcza na tym, że można stosować także takie barwniki do chromowania, za pomocą których można barwić wełnę w znany sposób, mianowicie w dwóch kąpielach.

Nowością w sposobie według wynalazku jest następnie możliwość bezpośredniego otrzymywania na włóknach barwników dających się metalizować kompleksami kobaltowymi.

Do barwienia tkanin mieszanych z wełny i innych włókien stosuje się oprócz barwników do wełny, zwykle barwniki do innych włókien, dla jedwabiu octanowego i włókien poliestrowych na przykład barwniki zawieszinowe albo dla włókien celulozowych — barwniki barwiące bezpośrednio.

Jako środki oddające chrom i kobalt w sposobie według wynalazku stosuje się korzystnie sole tych metali. Wśród środków oddających chrom należy przede wszystkim wymienić obojętne chromiany metali alkalicznych i chromian amonowy (Na_2CrO_4 , K_2CrO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$). Dalej brane są pod uwagę związki kompleksowe chromu i kobaltu z kwasami hydroksykarboksylowymi, jak kwas winowy, mlekowy, salicylowy, salicylosulfonowy. Możliwe jest

także stosowanie octanu chromowego, doprowadzonego za pomocą amoniaku do wartości $\text{pH} = 7$.

Trwałość takich kąpeli jest jednakże ograniczona. Kompleksowe sole szczawiowe lub tiocyjania nowo chromu można także stosować. Przy wytwarzaniu kompleksów kobaltu z barwnikiem korzystne jest stosowanie kompleksów kobaltu z aminą. Taki kompleks oddający kobalt, nadający się dobrze zwłaszcza do sposobu według wynalazku, otrzymuje się jeżeli octan kobaltowy zadać nadmiar wodnego amoniaku. Wytrąca się przy tym najpierw wodorotlenek kobaltowy, który rozpuszcza się w nadmiarze amoniaku dając żółte zabarwienie. Jeżeli odpędzić przez odparowanie na łaźni wodnej nadmiar amoniaku, to pozostałość zabarwia się na skutek utlenienia tlenkiem powietrza na czerwono, przy czym powstaje kompleksowy związek kobaltowy. Można z korzyścią stosować także kompleksowe związki kobaltowe o wzorach $(\text{Co}(\text{NH}_3)_6/\text{Cl}_3, /(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}/\text{Cl}_2, /(\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{Cl}_3$ lub $\text{Co}(\text{NH}_3)_4 \cdot \text{CO}_3/\text{NO}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$

Korzystnie jest na materiał włóknisty wprowadzać wodną kąpiel, zawierającą środek zagęszczający. Należy dobrać taki środek, który nie reaguje ze środkami oddającymi metale. Tak na przykład alginiany wytrącają osad przy kompleksach metalu z aminą, podczas gdy z chromianami mieszają się. Należy więc ewentualnie stosować obojętne środki zagęszczające, jak gumę brytyjską lub tragant. Zwłaszcza nadaje się w wielu przypadkach zmodyfikowany śluz roślinny, jak na przykład eter karubinowy. Jeśli chodzi o wprowadzanie na materiał włóknisty wodnej kąpeli, to obróbkę cieplną i następne oczyszczanie przeprowadza się sposobem według patentu głównego.

W przytoczonych przykładach części oznaczają części wagowe, a procenty — procenty wagowe, o ile nie zaznaczono inaczej.

Przykład I. Przygotowuje się kąpiel farbiarską do napawania, zawierającą w litrze:

40 g poniżej opisanego środka pomocniczego

10 g barwnika o wzorze 1

10 g chromianu potasowego

300 g alginianu jako środka zagęszczającego (25 : 1000)

10 g 40% kwasu octowego

Wełnę w sztuce impregnuje się w napawarce i wyciska, przeprowadza zaraz po tym przez strefę grzejną podczerwieni i zwija w komorze parowania. Temperatura termometru wilgotnego wynosi w komorze około 92°C , a materiał przebywa w tej komorze w ciągu 1 godziny.

Następnie materiał płucze się dokładnie gorącą wodą w płucze i suszy na ramie naprężającej. Wyjściowy czerwony barwnik daje po metalizowaniu błękitne czyste wybarwienie.

Wyżej wspomniany środek pomocniczy wytwarza się następująco:

Jedno litrową kolbę kulistą z chłodnicą destylacyjną i odbieralnikiem napełnia się 330 g kwasu tłuszczowego kokosowego (1,5 mola), 345 g dwuetanoloaminy (3,35 mola) i 1,5 g kwasu p-toluenosulfonowego. Powietrze z kolby usuwa się za pomocą azotu i zawartość kolby ogrzewa do temperatury wewnętrznej $160 - 165^\circ\text{C}$. Temperaturę tę

utrzymuje się tak długo, aż w odbieralniku, chłodzonym lodem, zbierze się 27 — 28 g wody (1,5 mola), co następuje po około 4 godzinach.

Po oziębieniu otrzymuje się 644 — 645 g lekko brązowej cieczy, która całkowicie rozpuszcza się w wodzie, tworząc przezroczysty roztwór.

600 g tego produktu miesza się z ilością, ustaloną w próbie wstępnej, około 12 g kwasu lodowatego i 1 — 2 g środka przeciwpieniącego na bazie silikonu. Ilość kwasu octowego lodowatego może wahać się od próby do próby i ustala się ją w sposób następujący:

4 g produktu rozpuszcza się w cylindrze z doszlifowanym korkiem w 100 ml wody destylowanej, przy czym powstaje roztwór całkowicie przezroczysty o dużej lepkości. Z biurety wkrapla się 10%-owy roztwór kwasu octowego w ten sposób, że najpierw dodaje się 0,5 ml. W miejscu wkraplania powstaje zmętnienie, które po zamieszaniu cylindrem całkowicie znika. Dodaje się w dalszym ciągu kwasu octowego w dawkach po 0,1 ml i miesza po każdym dodaniu, aż roztwór pozostaje silnie mętny. Z reguły trzeba dodać około 0,8 ml 10%-go kwasu octowego, z czego powstaje wyżej podana wartość 12 g kwasu octowego.

Otrzymany preparat sprawdza się teraz, rozpuszczając ponownie 4 g w 100 ml wody. Otrzymany roztwór powinien być nieprzezroczysty. W trakcie stania powinny wydzielać się powoli krople oleju, które powoli łączą się. Po około 24 godzinach stania powstaje oleista warstwa, która stanowi 40 — 60% całej cieczy.

Jeżeli 4%-owy roztwór jest tylko lekko mętny, wówczas do preparatu dodaje się jeszcze 1,6 g lodowatego kwasu octowego i ponownie sprawdza.

Zamiast tego środka pomocniczego można także stosować środek, który otrzymuje się z produktu przyłączenia 9 moli tlenku etylenu do 1 mola dwuetanoloamidu kwasu tłuszczowego kokosowego, ogrzewanego z 1 molęm dwuetanoloaminy w ciągu 1 godziny w temperaturze $140 - 150^\circ\text{C}$.

Dalej można także stosować jako środek pomocniczy produkt przyłączenia 8 moli tlenku etylenu do 1 mola p-oktylofenolu o wzorze 2.

Przykład II. Przygotowuje się kąpiel farbiarską, zawierającą w litrze:

50 g środka pomocniczego opisanego w przykładzie I

60 g barwnika o wzorze 3

5 g stałego alginianu sodowego

6 g chromianu sodowego

12 g 40%-ego kwasu octowego

Korzystnie jest postępować w sposób następujący:

Środek pomocniczy miesza się ze stałym alginianem sodowym. W innym naczyniu przerabia się barwnik z wymaganą ilością wody i zagotowuje. Roztwór barwnika wlewa się w trakcie intensywnego mieszania do środka pomocniczego, zawierającego alginian. Po oziębieniu dodaje się mieszając chromianu rozpuszczonego w wodzie. W końcu dodaje się tyle kwasu octowego, aby można było pod mikroskopem spostrzec układ dwufazowy.

Niewypraną luźną wełnę, tak zwaną wełnę potną impregnuje się kąpielą farbiarską i wyciska lub

odwirowuje. Wprowadza się ją do parownika i obrabia parą o temperaturze 103°C w ciągu 45 minut. Następnie kilkakrotnie płucze się gorącą wodą w lewiatanie. Otrzymuje się wełnę zabarwioną na czarno, czysto wypraną i wolną od naturalnego tłuszczu.

Na jedwabiu otrzymuje się po impregnacji tą kąpielą farbiarską, parowaniu i płukaniu — ciemno szary odcień barwy.

Przykład III. Przygotowuje się kąpiel farbiarską do napawania zawierającą w litrze:

40 g środka pomocniczego, opisanego w przykładzie I

15 g barwnika o wzorze 4

35 g roztworu chromosalicylanu sodowego, zawierającego 40 g Cr (3)/l.

300 g alginianu zagęszczającego (25:1000)

Wełnę czesankową impregnuje się w napawarce o dwóch walcach poziomych, po czym umieszcza w parowniku ciśnieniowym, zawierającym parę nasyconą o temperaturze 120°C, na okres 6 minut. Następnie płucze się ją gruntownie, celowo na gładziarce. Otrzymuje się czerwone wybarwienie chromowanego barwnika.

Przykład IV. Przygotowuje się kąpiel farbiarską, zawierającą w litrze:

40 g środka pomocniczego, opisanego w przykładzie I

10 g barwnika o wzorze 5

200 g środka zagęszczającego wytworzonego ze zmodyfikowanego śluzu roślinnego (25:1000)

Do kąpeli tej dodaje się mieszając soli kobaltowej, otrzymanej w następujący sposób:

5 g octanu kobaltowego, krystalicznego $(CH_3COO)_2CO \cdot 4H_2O$ miesza się z 15 ml 25%-owego wodnego roztworu amoniaku. Najpierw wytrąca się wodorotlenek kobaltawy, rozpuszczający się w nadmiarze amoniaku w kolorze intensywnie żółtym. Następnie zagęszcza się go na łaźni wodnej i powstaje czerwony roztwór kompleksu kobaltowego, który dodaje się do powyżej podanej kąpeli farbiarskiej.

Niewypraną wełnę czesankową impregnuje się w sztuce powyższą kąpielą sposobem opisanym w przykładzie I w urządzeniu do napawania i nawijania i obrabia się tak jak w przykładzie I. Otrzymuje się intensywne czerwono-brązowe wybarwienie na wełnie, która nie była uprzednio prana mydłem.

Przykład V. Przygotowuje się kąpiel farbiarską, zawierającą w litrze:

30 g środka pomocniczego, opisanego w przykładzie I,

10 g barwnika o wzorze 6,

300 g środka zagęszczającego ze zmodyfikowanego śluzu roślinnego

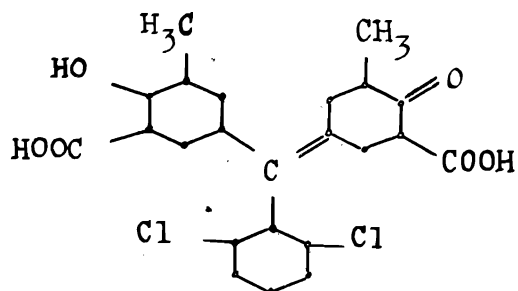
3 g chlorku pięcioaminochlorokobaltowego $/CO(NH_3)_5Cl/Cl_2$

Wełnę czesankową napawa się tym roztworem, paruje i płucze, jak podano w przykładzie III. Otrzymuje się bardzo trwale żółto-brązowe wybarwienie kompleksem kobaltowym powyższego barwnika.

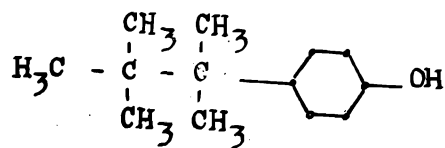
Przykład VI. Barwi się wełnę według przepisu podanego w przykładzie I z dodatkiem środka oddającego metal, podanego w kolumnie II tablicy A, za pomocą barwnika z kolumny I. Odcień barwy utrwalonego w ten sposób na wełnie kompleksu metalowego podany jest w kolumnie III.

Zastrzeżenia patentowe

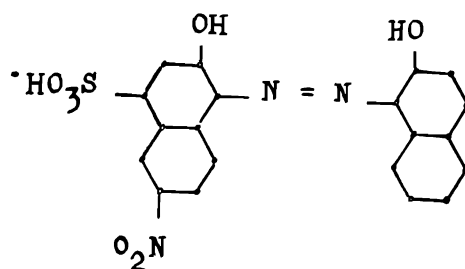
1. Sposób barwienia włókien zawierających azot barwnikami metalizowanymi według patentu nr 49 329, **znamienny tym**, że na włókna wprowadza się wodną kąpiel zawierającą barwnik dający się metalizować oraz środek oddający chrom lub kobalt.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako środek oddający metal stosuje się obojętne chromiany.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako środek oddający metal stosuje się związki kompleksowe chromu lub kobaltu.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako środek oddający metal stosuje się kompleksy kobaltu z aminą.
5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że jako środek oddający metal stosuje się związek kompleksowy otrzymywany przez zadanie octanu kobaltowego nadmiarem wodnego roztworu amoniaku, po czym z otrzymanej w ten sposób mieszaniny odparowuje się wodny roztwór amoniaku.
6. Sposób według zastrz. 1 — 5, **znamienny tym**, że stosuje się barwniki z ugrupowaniami o,o'-dwyhydroksyazowymi, o-hydroksy-o'-azokarboksylowymi, o-hydroksy-o'-aminoazowymi, z sąsiednimi hydroksygrupami w pierścieniach antrachinonu, z resztami kwasu salicylowego lub hydroksychinoliny.



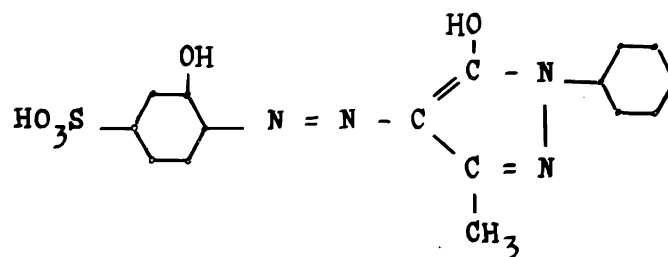
WZÓR 1



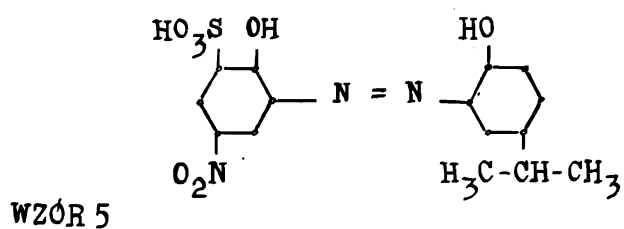
WZÓR 2



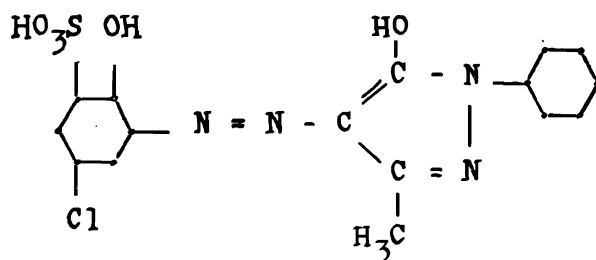
WZÓR 3



WZÓR 4

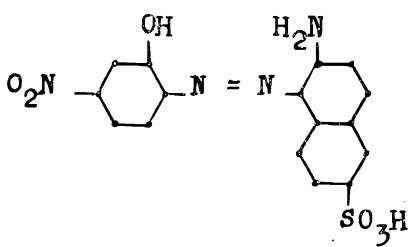
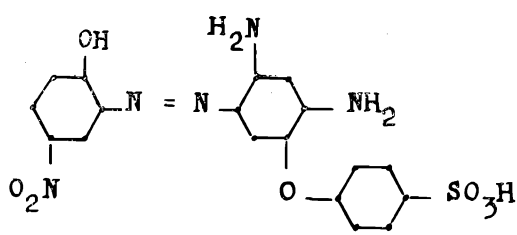
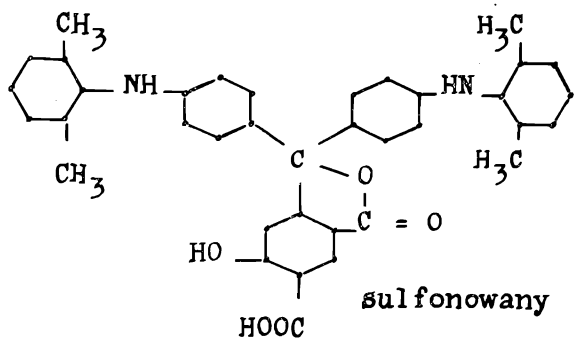


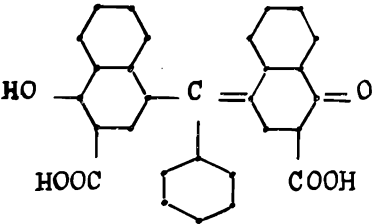
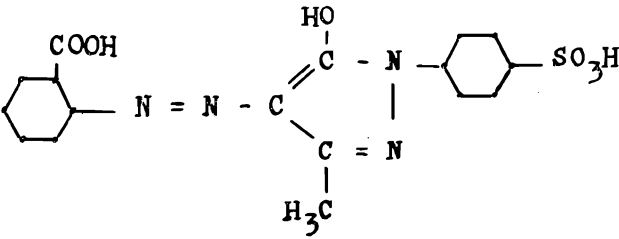
WZÓR 5



WZÓR 6

Tablica A

Nr.	I. Barwnik	II. Środek oddający metal	Odcień barwy
1		K_2CrO_4	szary z odcieniem zielonkawym
2		Związek kobaltu według przykładu IV	niebieski
3		K_2CrO_4	brązowy
4		Związek kobaltu według przykładu IV	żółto-brązowy
5		K_2CrO_4	błyszcząca czerwień z odcieniem niebieskawym
6		Związek kobaltu według przykładu IV	bordo

Nr.	I, Barwnik	II, Środek oddający metal	Odcień barwy
7		K_2CrO_4	czysto- zielony
8		K_2CrO_4	żółty z odcieniem czerwonym

BIBLIOTEKA
 Urząd Patentowy
 Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej