



Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 8m,1/01

Zgłoszono: 15.V.1969 (P 133 599)

Pierwszeństwo: 17.V.1968 dla zastrz. 2, 3 i 6
12.VI.1968 dla zastrz. 7
Szwajcaria

MKP D06p 1/82

Opublikowano: 28.II.1974

Twórca wynalazku: Hans-Peter Baumann

Właściciel patentu: Sandoz AG., Bazylea (Szwajcaria)

Sposób barwienia, napawania i drukowania materiałów włóknistych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób barwienia, napawania i drukowania materiałów włóknistych z naturalnych poliamidów za pomocą barwników reaktywnych.

Znane jest przyłączenie tlenku etylenu, względnie tlenku propylenu do amin tłuszczowych, względnie tłuszczowych aminoalkiloamin i zastosowanie uzyskiwanych produktów jako środków egalizujących przy barwieniu wełny za pomocą barwników reaktywnych.

Stwierdzono, że można uzyskać produkty, które są jeszcze bardziej efektywne od znanych produktów jako środki egalizujące przy barwieniu materiałów włóknistych z naturalnych poliamidów za pomocą barwników reaktywnych przez przyłączenie do wymienionych amin zarówno jednego jak i drugiego z wymienionych tlenków alkilenu i/lub tlenku butylenu.

Stwierdzono również, że produkty te można stosować jako jedyny środek egalizujący, uzyskując niespodziewanie dobre efekty, polegające na uzyskiwaniu równomiernych wybarwień, pozbawionych zacieków, co było nieosiągalne przy stosowaniu znanych środków egalizujących tej grupy.

Przedmiotem wynalazku jest więc sposób barwienia, napawania lub drukowania materiałów włóknistych z naturalnych poliamidów za pomocą barwników reaktywnych, polegający na tym, że barwienie, napawanie i drukowanie prowadzi się w obecności oksyalkilowych amin o wzorze 1

2

względnie produktów reakcji kwasów wielozasadowych z tymi aminami, przy czym we wzorze ogólnym 1, R oznacza resztę węglowodorową wyższego kwasu tłuszczowego, A oznacza grupę -CO-, -OCH₂CH₂-, -COO-CH₂-CH₂-, -O-CH₂-CHOH-CH₂-, lub -CO-NH-(CH₂)_n-, X oznacza grupę o wzorze ogólnym 5, Y oznacza grupę o wzorze ogólnym 6, lub grupę o wzorze R-A-, Z oznacza grupę o wzorze ogólnym 7 lub grupę o wzorze R-A-, m oznacza liczbę całkowitą 1—6, n oznacza liczbę całkowitą 2—6, p wynosi 1 lub 2, r, s i t oznaczają niezależne od siebie liczby całkowite 1—200, zaś x, y i z wynoszą niezależnie od siebie 2, 3 lub 4, przy czym związek o wzorze ogólnym 1 zawiera co najmniej jedną, ale nie więcej niż 100 grup tlenku etylenu, oraz co najmniej jedną, ale nie więcej niż 200 grup tlenku alkilenu zawierającego 3 lub 4 atomy węgla.

Korzystnie barwienie, drukowanie i napawanie prowadzi się w obecności oksyalkilowanych amin o wzorze ogólnym 4a, w którym R' oznacza rodnik węglowodorowy kwasu tłuszczowego o 12—24 atomach węgla, n' oznacza liczby 2 lub 3, m' oznacza liczby 1 lub 2, X', Y' i Z' oznaczają grupy tlenków polialkilenowych, z których część rodników alkilenowych zawiera 2 atomy węgla, a pozostała część tych rodników alkilenowych zawiera 3—4 atomy węgla i w których suma rodników alkilenowych X', Y' i Z' zawierających 3—4 atomy węgla wynosi 7—200, zaś suma rodni-

ków alkilenowych zawierających grupy etylenowe wynosi 2—100, a suma wszystkich grup alkilenowych zawartych w X', Y' i Z' jest wyższa od 20.

Dobre wyniki uzyskuje się na przykład, jeśli barwienie lub drukowanie prowadzi się w obecności oksyalkilowanych amin o wzorze 4, w którym R₁ oznacza grupę węglowodorową kwasu tłuszczowego o 16—22 atomach węgla, X₁ oznacza grupę o wzorze 5, Y₁ oznacza grupę o wzorze 6, Z₁ oznacza grupę o wzorze 7, a x, y, z, r, s i t są tak dobrane, aby cząsteczka związku o powyższym wzorze zawierała 11—25 grup etenoksyloowych i 10—25 grup 1,2-propenoksyloowych.

Korzystne wyniki uzyskuje się również przy zastosowaniu oksyalkilowanych amin o wzorze 3, w którym R₂CO oznacza grupę kwasu tłuszczowego o 16—22 atomach węgla, a X₂, Y₂ i Z₂ oznaczają grupy alkilenoksyłowe lub polialkilenoksyłowe, zawierające łącznie 1—100 grup etenoksyloowych i 2—100 grup 1,2-propenoksyloowych, a m₂ oznacza liczbę 1 lub 2, przy czym związki te stosuje się same lub w mieszaninie z odpowiednimi związkami, w których atom wodoru grupy amidowej podstawiony jest grupą -X₂H.

Związki o wzorze ogólnym 1 wytwarza się w ten sposób, że aminy o wzorze ogólnym 2, w którym R, A, m, n i p mają wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji z tlenkami alkilenowymi i uzyskane w ten sposób związki ewentualnie acyluje się kwasami wielozasadowymi.

Nadające się do tego celu aminy o wzorze ogólnym 2, w którym p=1, są to na przykład talgamina, aminopropylotalgamina, aminoetylotalgamina oraz aminy podane w tablicy 1 jako AM z odpowiednim wskaźnikiem, a także dodecyloamina, tetracyloamina, cetyloamina, stearyloamina, oleiloamina, arachinyloamina, behenyloamina i lignoceryloamina względnie poliaminy, wytwarzane przez aminoalkilowanie wymienionych wyżej amin, takie jak alkiloaminoetyloaminy i alkiloaminopropylloaminy.

Przylączenie tlenków alkilenowych można prowadzić w znany sposób, na przykład w obecności katalizatorów, takich jak wodorotlenki metali alkalicznych, pod ciśnieniem normalnym lub zwiększonym i w temperaturze 100—170°C.

Tlenki alkilenowe można przylączać w dowolnej kolejności. Można przylączać najpierw tlenek etylenu, a następnie tlenek propylenu i/lub tlenek butylenu albo najpierw tlenek propylenu i/lub tlenek butylenu, a dopiero następnie tlenek etylenu, albo też można przylączać te tlenki naprzemiennie lub równocześnie.

W tym ostatnim przypadku można także wychodzić z mieszanin, które zawierają tlenek etylenu i tlenek propylenu i/lub tlenek butylenu.

Otrzymane produkty przylączenia można na koniec przeprowadzać w odpowiednie związki czwartorzędowe za pomocą siarczanu dwumetylowego lub podobnych środków czwartorzędowych, takich jak siarczan dwumetylowy, chlorek metylu lub chlorek benzylu, kwasy chlorowco karboksylowe, względnie ich estry lub amidy albo estryfikować niższymi kwasami karboksylowymi lub korzystnie wielozasadowymi kwasami nieorganicznymi, na

przykład kwasem siarkowym przy użyciu odpowiednich środków siarczanujących, takich jak na przykład kwas sulfaminowy, albo eteryfikować za pomocą soli kwasów chlorowcokarboksylowych.

Sposobem według wynalazku wyżej omówione produkty, ich sole lub związki czwartorzędowe, ewentualnie związki acylowane dodaje się do kąpieli barwiarzkiej w ilości 0,01—5% w zależności od barwionego materiału, korzystnie przed przystąpieniem do procesu barwienia. Barwienie prowadzi się w znany sposób przy zastosowaniu zwykłych dodatków w temperaturze wrzenia lub też w temperaturze 50—90°C.

Związki o wzorze ogólnym 1 są związkami cieklymi aż do konsystencji pasty, rozpuszczalnymi lub dającymi się dyspergować w wodzie lub rozcieńczonych kwasach.

Jako barwniki reaktywne stosowane w sposóbie według wynalazku należy wymienić te barwniki, które zawierają przynajmniej jedną grupę reaktywną, taką jak grupa etylenoimidowa, epoksydowa, winylowa, winylosulfonowa i grupa kwasu akrylowego, grupa chlorowcotriazyny lub chlorowcopirymidyny.

Korzystnie stosuje się barwniki reaktywne, w których grupami reaktywnymi są grupy pirymidylloaminowe zawierające co najmniej 2 atomy fluoru.

W niżej podanych przykładach temperatury podane są w stopniach Celsjusza. Części oznaczają części wagowe, a procenty oznaczają procenty wagowe.

Poniżej podano zestawienie związków stosowanych w przykładach.

Tablica 1

Oznaczenie aminy	Amina
AM 1	R-NH-(CH ₂) ₃ -NH-(CH ₂) ₃ -NH ₂
AM 2	R-NH-(CH ₂) ₃ -NH-(CH ₂) ₃ -NH-(CH ₂) ₃ -NH ₂
AM 3	R ₁ -NH-(CH ₂) ₂ -NH-(CH ₂) ₂ -NH ₂
AM 4	R-NH(CH ₂) ₂ -NH-(CH ₂) ₂ -NH-(CH ₂) ₂ -NH ₂
AM 5	R-NH(CH ₂) ₂ -NH(CH ₂) ₂ -NH(CH ₂) ₂ -NH(CH ₂) ₂ -NH ₂
AM 6	R-NH(CH ₂) ₂ -NH(CH ₂) ₂ -NH-R
AM 7	R ₂ -[NH(CH ₂) ₂] ₃ NH ₂

W tablicy 1 i w tablicy 2 podstawniki posiadają następujące znaczenie:

R rodnik alkilowy kwasu łojowo-tłuszczowego
R₁ rodnik alkilowy kwasu kokosowego
R₂ rodnik cetylowy

W tablicy 2 są podane korzystne związki o wzorze ogólnym 1, w którym p=1, przy czym w pierwszej rubryce podany jest numer związku o wzorze ogólnym 1 (środek pomocniczy), w rubryce drugiej podana jest amina wyjściowa o wzo-

rze ogólnym 2, index AM według tablicy 1, w rubryce trzeciej, czwartej i piątej liczba moli tlenków alkilenowych, stosowanych na jeden mol aminy o wzorze ogólnym 2 przy wytwarzaniu środka pomocniczego.

Tablica 2

Srodek pomocniczy nr	Oznaczenie aminy 1 mol	Tlenek 1,2-propyleny w molach	Tlenek etyleny w molach	Tlenek 1,2-butyleny w molach
1	AM 1	24	11	
2	AM 1	7	14	
3	AM 2	15	21	
4	AM 2	79	21	
5	AM 2	200	100	
6	AM 2	20	10	5+ 1 mol HOSO ₂ Cl
7	AM 2	169	31	
8	AM 3	10	12	
9	AM 4	15	20	2+ 1 mol NH ₂ SO ₃ H
10	AM 5	200	100	
11	AM 5	8	14	
12	AM 6	15	20	1
13	AM 1	4	4	
14	AM 2	4	8	
15	AM 3	2	6	
16	AM 5	6	14	
17	AM 1	—	6	2
18	AM 4	1	5	1
19	AM 6	2	6	1+ 1 mol NH ₂ SO ₃ H
20	AM 2	—	15	20+ 1 mol NH ₂ SO ₃ H

cd. tablicy 2

Srodek pomocniczy nr	Oznaczenie aminy 1 mol	Tlenek 1,2-propyleny w molach	Tlenek etyleny w molach	Tlenek 1,2-butyleny w molach
21	AM 7	15	21	—
22	AM 7	—	20	20
23	R-NH ₂	1	1	
24	R-NH ₂	1	1	1+ 1 mol NH ₂ SO ₃ H
25	R-NH(CH ₂) ₃ -NH ₂	3	5	
26	R-NH(CH ₂) ₃ -NH ₂	3	15	
27	R-NH(CH ₂) ₃ -NH ₂	—	10	5
28	R-NH(CH ₂) ₂ -NH ₂	10	5	1
29	R-NH ₂	—	5	3
30	R-NH(CH ₂) ₃ -NH ₂	3	10	3+ 1 mol H ₂ SO ₄

W tablicy 3 podano odpowiednie związki o wzorze ogólnym 1, w którym p=2. W ośmiu rubrykach przedstawiono:

- Rubryka 1. Środki pomocnicze
 Rubryka 2. Kwasy tłuszczowe, które poddano reakcji z aminami
 Rubryka 3. Aminy
 Rubryka 4. Liczba moli amin, które poddano reakcji z 1 molem kwasów tłuszczowych
 Rubryka 5. Ilość moli tlenków alkilenowych, które przyłączono do produktów reakcji kwasów tłuszczowych z aminami
 Rubryka 8. Uwagi

Środek acylujący i jego ilość

Tablica 3

Srodek pomocniczy nr	Kwas tłuszczowy 1 mol	Amina	Ilość moli aminy	Tlenek 1,2-propyleny mole	Tlenek etyleny mole	Tlenek 1,2-butyleny mole	Uwagi
31	Kwas oleinowy	DT	1,1	14	21	—	
32	Kwas oleinowy	DT	1,1	14	21	—	+1,25 moli NH ₂ SO ₃ H
33	Kwas oleinowy	DT	1,1	100	100		
34	Kwas oleinowy	AD	1,1	10	15	2	
35	Kwas oleinowy	TT	1,1	15	25	2	+2 mole HOSO ₂ Cl
36	Kwas oleinowy	TP	1,1	15	25	—	
37	Kwas oleinowy	TP	1,1	200	100	—	
38	Kwas oleinowy	PH	1,1	20	40	20	+1 mol NH ₂ SO ₃ H
39	Kwas oleinowy	PH	1,1	200	100	—	
40	Kwas oleinowy	ML	1	14	20	—	

Srodek pomocniczy nr	Kwas tłuszczowy 1 mol	Amina	Ilość moli aminy	Tlenek 1,2-propyleny mole	Tlenek etyleny mole	Tlenek 1,2-butylenu mole	Uwagi
41	Kwas stearynowy	DT	0,5	10	25		+1,25 mol $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$
42	Kwas stearynowy	DT	1	20	30	10	+1 mol H_3PO_4
43	Kwas stearynowy	TN	1	10	25		
44	Kwas stearynowy	TN	2	10	25		
45	Kwas stearynowy	DA	1	15	25		
46	Kwas stearynowy	DA	2	15	25		
47	Kwas stearynowy	DPT	1	14	21		
48	Kwas stearynowy	DPT	1	—	21	15	
49	Kwas behenowy	DT	1,2	10	30		
50	$\text{C}_9\text{-C}_{11}$ kwas tłuszczowy	DT	1,1	14	21	2	
51	Kwas łojowo tłuszczowy	DT	1,2	200	100		
52	Kwas łojowo tłuszczowy	PH	0,5	20	21		
53	Kwas kokosowy	DT	1,1	10	11		
54	Kwas naftenowy	DT	1,1	10	11	2	
55	Kwas stearynowy	HMD	1,1	14	21		
56	Kwas oleinowy	AD	1,1	3	5	—	
57	Kwas oleinowy	DT	1,1	4	5	1	+1 mol $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$
58	Kwas oleinowy	ML	1	2	1	—	
59	Kwas kokosowy	PD	1,1	5	5	2	+1 mol HOSO_2Cl
60	Kwas łojowo tłuszczowy	DT	1,1	5	12		+1 mol $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$
61	Kwas łojowo tłuszczowy	DT	1,1	—	10	6	
62	$\text{C}_9\text{-C}_{11}$ — Kwas tłuszczowy	DT	0,5	5	5	—	+1 mol H_2SO_4
63	Kwas stearynowy	PH	0,33	8	11	—	+1 mol $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$
64	Kwas stearynowy	TP	1,1	6	12		+1 mol $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$
65	Kwas behenowy	DT	1,5		12	6	
66	Kwas stearynowy	amid 1 mol		14	21		
67	Kwas stearynowy	DB	1,1	15	20	—	
68	Kwas stearynowy	DP	1,1	14	21	—	
69	—	OD	1	14	21		

W niniejszej tablicy litery w trzeciej rubryce oznaczają następujące aminy:

DT Dwuetylenotrójamina
 AD Etylenodwuamina
 TP Czteroetylenopentyloamina
 TT Trójetylenocztwoamina
 PH Pięcioetylenosześćoamina

ML Monohydroksyetyloaminoetyloamina
 TN Trójetanoloamina
 DA Dwuetańoloamina
 PD 1,3-Propylenodwuamina
 DPT Dwu-1,3-propylenotrójamina
 HMD 1,6-sześciometylenodwuamina
 DB 1,4-dwuaminobutan

DP 1,5-dwuaminopentan
 OD $C_{18}H_{35}-O-CH_2CHOHCH_2-NH-C_2H_4-NH-C_2H_4-NH_2$

Poniżej podaje się w sposób opisowy dalsze przykłady wytwarzania środków pomocniczych o wzorze 1, w którym $p=1$.

Środek nr 70. Do 36 części dostępnych w handlu technicznym mieszanin amin o następującym składzie: palmitoaminopropylaminy około 30%, stearyloaminopropylaminy około 30%, oleiloaminopropylaminy około 40%, przyłącza się znanym sposobem w temperaturze 120–160°C najpierw 48 części tlenu etylenu i następnie 139 części tlenu propylenu.

Środek nr 71. Do 72 części stosowanej przy wytwarzaniu środka nr 70 mieszaniny amin przyłącza się 132 części tlenu etylenu i 232 części tlenu propylenu, 65 części produktu uzyskanego z reakcji poddaje się w ciągu 6 godzin w temperaturze 100°C reakcji z 3,6 częściami kwasu amidosulfonowego.

Środek nr 72. Do 300 części mieszaniny amin stosowanej przy wytwarzaniu środka nr 70 przyłącza się 768 części tlenu etylenu. Do 65 części tego adduktu przyłącza się jeszcze 230 części tlenu propylenu.

Środek nr 73. Do 72 części mieszaniny amin stosowanej przy wytwarzaniu środka nr 70 przyłącza się 232 części tlenu propylenu, a następnie 132 części tlenu etylenu 100 części otrzymanego w ten sposób produktu reakcji poddaje się reakcji w temperaturze 140°C–170°C z 6,6 częściami tlenu butylenu.

Środek nr 74. Do 117 części środka nr 72 przyłącza się 75,6 części tlenu etylenu, a następnie jeszcze 22 części tlenu propylenu.

Środek nr 75. Do 71 części dostępnego w handlu produktu przyłączeniowego 10 moli tlenu etylenu i 1 mola stearyloaminy przyłącza się 116 części tlenu propylenu.

Środek nr 76. Do 20 części mieszaniny amin stosowanej do wytwarzania środka nr 70 przyłącza się 938 części tlenu etylenu. 100 części otrzymanego w ten sposób produktu poddaje się następnie reakcji z 70,5 częściami tlenu butylenu.

Środek nr 77. Do 1 mola mieszaniny amin stosowanej do wytwarzania środka nr 70 przyłącza się 21 moli tlenu etylenu i 119 moli tlenu propylenu.

Środek nr 78. Do 1 mola mieszaniny amin stosowanej do wytwarzania środka nr 70 przyłącza się 20 moli tlenu propylenu i 15 moli tlenu etylenu.

Środek nr 79. Do 100 g środka nr 78 wprowadza się podczas intensywnego mieszania w ciągu 1 godziny w temperaturze 50–60°C 18 g P_2O_5 , podgrzewając następnie mieszaninę w ciągu 2 godzin w temperaturze 90–100°C.

Środek nr 80. Do 50 g środka nr 79 dodaje się 25 ml wody i zobojętnia 30% wodorotlenkiem sodowym do wartości pH 7,0. Następnie dodaje się 15 ml 1 n roztworu wodorotlenku sodowego i ogrzewa mieszaninę w ciągu 1 godziny w temperaturze 95–100°C, po czym zobojętnia i w próżni usuwa wodę.

Środek nr 81. Do 50 g środka nr 78 dodaje się w temperaturze 40°C 2,5 g drobno sproszkowanego stałego wodorotlenku sodowego mieszając w ciągu 2 godzin w temperaturze 40–50°C, następnie ostrożnie zadaje się 2,8 g kwasu jednochlorooctowego i miesza jeszcze w ciągu 1 godziny w temperaturze 50°C, a następnie jeszcze 3 godziny w temperaturze 75–80°C.

Środek nr 82. 1 mol środka nr 78 przeprowadza się z 1,25 mola kwasu jednochlorooctowego znanym sposobem w związki czwartorzędowe.

Środek nr 83. 1 mol środka nr 78 poddaje się reakcji z 1,25 moli bezwodnika kwasu maleinowego.

Środek nr 84. 179 moli tlenu propylenu i 21 moli tlenu etylenu przyłącza się do 1 mola mieszaniny amin stosowanej do wytwarzania środka nr 70.

Środek nr 85. Do 1 mola (415g) dostępnej w handlu mieszaniny amin o następującym składzie: stearyloaminopropylaminy około 25%, arachinyloaminopropylaminy około 35%, behenyloaminopropylaminy około 40%, przyłącza się znanym sposobem 5 moli tlenu propylenu, następnie 11 moli tlenu etylenu, a na koniec jeszcze raz 5 moli tlenu propylenu.

Środek nr 86. Do 1 mola mieszaniny amin stosowanej do wytwarzania środka nr 70 przyłącza się 25 moli tlenu propylenu i 25 moli tlenu etylenu.

Środek nr 87. 25 moli tlenu propylenu i 11 moli tlenu etylenu przyłącza się do 1 mola N-dodecyloaminopropylaminy.

Środek nr 88. Do 1 mola dodecyloaminy przyłącza się 20 moli tlenu propylenu, 10 moli tlenu etylenu i 3 mole tlenu butylenu.

Środek nr 89. Do 1 mola N-heksylodecyloetylenodwuaminy ($C_{16}H_{33}HN-CH_2-CH_2-NH_2$) przyłącza się 30 moli tlenu propylenu i 20 moli tlenu etylenu.

Środek nr 90. Do 1 mola stosowanej do wytwarzania środka nr 70 mieszaniny amin przyłącza się 200 moli tlenu propylenu i 100 moli tlenu etylenu.

W sposobie według wynalazku stosuje się barwniki, przy czym ich wzory chemiczne przedstawione na rysunku oznaczone są w opisie dużymi literami według alfabetu o następującym znaczeniu:

Barwnik A wzór ogólny 8
 Barwnik B wzór ogólny 9
 Barwnik C wzór ogólny 10
 Barwnik D wzór ogólny 11
 Barwnik E wzór ogólny 12
 Barwnik F wzór ogólny 13
 Barwnik H wzór ogólny 14
 Barwnik J wzór ogólny 15
 Barwnik K wzór ogólny 16
 Barwnik L wzór ogólny 17
 Barwnik M wzór ogólny 18
 Barwnik N wzór ogólny 19

Oznaczenie TCPY we wzorach ogólnych 10 i 11 oznaczają reszty trójkloropirymidynowe pochodzące z czterochloropirymidyny.

Barwnik G jest związkiem 1,2-kobaltokomplexowym soli sodowej kwasu 1-(2'-hydroksy-5'-nitrofenyloazo)-2-hydroksy-3-trójkloropirymidylu-aminonafthaleno-7,3'-dwusulfonowego.

Barwnik J wytwarza się przez kondensację 1 mola chlorku czterosulfonowego ftalocyjaniny miedziowej i 1-2 moli związku o wzorze ogólnym 15.

Następujące przykłady bliżej wyjaśniają sposób według wynalazku.

Przykład I. Sporządza się kąpiel farbiarską zawierającą w 5000 częściach wody 2 części barwnika A, 5 części siarczanu sodowego, 3 części kwasu octowego i 1 część środka pomocniczego nr 1. Do kąpeli wprowadza się 100 części luźnej wełny w temperaturze 50°C, w ciągu 45 minut doprowadza się kąpiel do wrzenia i utrzymując kąpiel w temperaturze 95—100°C barwi jeszcze w ciągu 1 godziny. Otrzymuje się w rezultacie równomierne wybarwienie w kolorze szkarłatno czerwonym. Kąpiel farbiarska nie zawiera już barwnika. Jeżeli środek pomocniczy nr 1 jest nieobecny w kąpeli, wtedy przebarwienie wełny jest nierównomierne i uzyskuje się niepełne przebarwienie wełny. Jeżeli zamiast środka pomocniczego nr 1 stosuje się jeden ze środków pomocniczych oznaczonych numerem 2—30, wówczas otrzymuje się również wełnę równomierne przebarwioną.

Przykład II. Materiał wełniany barwi się w kąpeli sporządzonej w stosunku 1:40, stosując w przeliczeniu na włókno 3% barwnika B, 1,5% kwasu octowego, 5% siarczanu sodowego i 0,75% środka pomocniczego nr 1. Barwienie prowadzi się podobnie jak w przykładzie I otrzymując równomierne wybarwienie w kolorze czerwonym. Równomierne wybarwienie otrzymuje się również, jeżeli zamiast środka pomocniczego nr 1 stosuje się przykładowo 1 część środka pomocniczego nr 26, 32, 44 albo 53. W przypadku jeżeli w kąpeli farbiarskiej wymienione produkty są nieobecne, wtedy uzyskane wybarwienia są nierównomierne.

Przykład III. W kąpeli farbiarskiej zawierającej w 4000 częściach wody 4 części kwasu octowego, 5 części siarczanu sodowego i 1 część środka pomocniczego nr 31 poddaje się obróbce 100 części materiału wełnianego. Obróbkę wstępną prowadzi się w temperaturze 50° w ciągu 40 minut, a następnie dodaje do kąpeli 2 części barwnika C. W ciągu 45 minut kąpiel ogrzewa się do wrzenia, a następnie barwi się w ciągu 1 godziny w temperaturze wrzenia. W wyniku tak przeprowadzonego barwienia otrzymuje się równomierne wybarwienie. Równomierne wybarwienie można również uzyskać, jeżeli zamiast środka pomocniczego nr 31 zastosuje się podobne ilości innego środka pomocniczego opisanego w tablicy 2 i 3. W przypadku nieobecności wymienionych produktów uzyskuje się nierównomierne wybarwienia.

Przykład IV. Barwienie prowadzi się analogicznie do przykładu III, z tym, że zamiast barwnika C stosuje się te same ilości barwnika D.

Przykład V. Barwienie prowadzi się analogicznie do przykładu III, stosując zamiast barwnika C te same ilości barwnika E. W wyniku uzyskuje się równomierne i pełne wybarwienie o kolorze pomarańczowym. W przypadku nieobecności środka pomocniczego uzyskuje się wybarwienie nierównomierne z zaciekami.

Przykład VI. Barwienie prowadzi się analogicznie do opisanego w przykładzie III, stosując zamiast barwnika C 3 części barwnika F uzyskując równomierne wybarwienie w kolorze niebieskim. W przypadku nieobecności środka pomocniczego uzyskuje się wybarwienie materiału nierównomierne i z zaciekami.

Przykład VII. Poddaje się obróbce 100 części materiału wełnianego w 4000 części kąpeli farbiarskiej zawierającej 4 części kwasu octowego, 5 części siarczanu sodowego i 0,5 części środka pomocniczego nr 31. Materiał wprowadza się do kąpeli w temperaturze 50°C i obrabia się w ciągu 10 minut. Następnie dodaje się 3 części barwnika G, ogrzewa w ciągu 45 minut do wrzenia i barwi w czasie wrzenia w ciągu 1 godziny. Uzyskuje się równomierne przebarwiony materiał wełniany. Równomierne wybarwienie wełny uzyskuje się także, jeżeli zamiast środka pomocniczego nr 31 stosuje się środek pomocniczy nr 32—55 zawsze w tych samych ilościach. Stosując zamiast barwnika G 3 części barwnika A uzyskuje się również równomierne wybarwienie wełny. W przypadku nieobecności wymienionych środków pomocniczych, wybarwienia materiału wełnianego są nierównomierne.

Przykład VIII. Barwienie prowadzi się analogicznie jak w przykładzie III, z tym, że do kąpeli dodaje się zamiast barwnika C 2 części barwnika H, a barwienie prowadzi się nie w temperaturze 95—100°C, lecz w temperaturze 78—83°C, uzyskując równomierne wybarwienie wełny.

Przykład IX. Barwienie prowadzi się analogicznie jak opisano w przykładzie III, stosując zamiast wymienionego tam barwnika, 3 części barwnika J uzyskując równomierne wybarwienie. W przypadku barwienia bez zastosowania środka pomocniczego uzyskuje się wybarwienia nierównomierne.

Przykład X. Z barwnikiem F przygotowuje się pastę drukarską o następującym składzie: 40 części barwnika F, 60 części mocznika, 30 części środka pomocniczego nr 31, 30 części 40% kwasu octowego, 20 części olejku terpentynowego, 190 części zagęszczacza tragantowego 60:1000, 630 części wody. Przygotowaną pastę drukarską stosuje się zwykle do druku typu „Vigoureux” na wełnie czesankowej, paruje w ciągu 50 minut dwukrotnie, płucze w zwykły sposób i wykańcza. Uzyskany w rezultacie druk na wełnie posiada bardzo dobre trwałości, przy czym zwłaszcza odporność kwaśnego przebarwienia, odporność na ukrop i gotowanie i odporność na krople wody.

Przykład XI. 100 części przędzy wełnianej obrabia się w 4000 części kąpieli farbiarskiej zawierającej 2 części kwasu octowego, 5 części siarczanu sodowego i 1 część pomocniczego nr 32. Przędzę wełnianą obrabia się 20 minut w temperaturze 50°C, następnie dodaje się do kąpieli 2 części barwnika K, następnie w ciągu 45 minut ogrzewa się do wrzenia i barwi gotując w ciągu 1 godziny, otrzymując równomierne wybarwienie. Równomierne wybarwienie uzyskuje się również, jeżeli zamiast środka pomocniczego nr 31 stosuje się każdorazowo w tych samych ilościach środki pomocnicze nr 32—55. Równomierne wybarwioną wełnę uzyskuje się również, jeżeli zamiast barwnika K stosuje się 3 części barwnika L lub 5 części barwnika M. W przypadku barwienia bez zastosowania wymienionych środków pomocniczych uzyskuje się wyraźnie nierównomierne wybarwienie.

Przykład XII. Postępując analogicznie jak w przykładzie XI, ale stosując zamiast barwnika K taką samą ilość barwnika N i barwiąc zamiast przędzy wełnianej te same ilości materiału wełnianego uzyskuje się równomierne wybarwienia. W przypadku barwienia bez zastosowania jednego z wymienionych środków pomocniczych wybarwienie jest nierównomierne. Jeżeli w kąpieli barwiarskiej produkty są nieobecne, wtedy wybarwienie jest niepełne.

Przykład XIII. Przygotowuje się kąpiel farbiarską składającą się z 5000 części wody, 2 części barwnika A, 5 części siarczanu sodowego, 3 części kwasu octowego i 1 część środka nr 70. Do kąpieli wprowadza się 100 części luźnej wełny w temperaturze 50°C, ogrzewa w ciągu 45 minut do wrzenia i barwi jeszcze w ciągu 1 godziny w temperaturze 95—100°C, uzyskując równomierne wybarwienie w kolorze szkarłatno czerwonym. Barwnik jest wyciągnięty przez włókno z kąpieli całkowicie. Jeżeli środek nr 70 jest nieobecny w kąpieli farbiarskiej, wtedy wybarwienie wełny jest nierównomierne i barwnik nie przechodzi całkowicie na wełnę. Stosując jako dodatek do kąpieli barwiarskiej zamiast środka nr 70 te same ilości środków nr 71, 72, 73, 74 lub 75 uzyskuje się także równomierne wybarwienie wełny.

Przykład XIV. Barwi się materiał wełniany w kąpieli farbiarskiej sporządzonej w stosunku 1:40 w przeliczeniu na materiał, zawierającej 3% barwnika B, 1,5% kwasu octowego, 5% siarczanu sodowego i 0,75% środka nr 70. Barwienie prowadzi się analogicznie jak w przykładzie I uzyskując równomierne wybarwienie w kolorze czerwonym. Równomierne wybarwienia uzyskuje się także, jeżeli zamiast środka nr 70 stosuje się 1 część środka nr 71, 72, 73 lub 75. Jeżeli wymienione produkty są nieobecne w kąpieli, wtedy uzyskuje się nierównomierne wybarwienie.

Przykład XV. Poddaje się obróbce 100 części materiału wełnianego w kąpieli zawierającej na 4000 części wody, 4 części kwasu octowego, 5 czę-

ści siarczanu sodowego i 1 część środka nr 70. Materiał wełniany poddaje się obróbce w temperaturze 50°C w ciągu 20 minut, a następnie dodaje 2 części barwnika C. Ogrzewa się kąpiel w ciągu 45 minut do wrzenia, a następnie gotując barwi w ciągu 1 godziny, uzyskując równomierne wybarwienie. Równomierne wybarwienie uzyskuje się również, stosując zamiast środka nr 70, 1,5 części środka nr 71, 72, 73, 74 lub 75. W przypadku nieobecności w kąpieli wymienionych produktów uzyskuje się nierównomierne wybarwienie.

Przykład XVI. Barwienie prowadzi się analogicznie do przykładu XV, jednakże zamiast barwnika C stosuje się do barwienia te same ilości barwnika D.

Przykład XVII. Barwienie prowadzi się analogicznie do przykładu XV, przy czym zamiast barwnika C stosuje się te same ilości barwnika E, uzyskując równomierne wybarwienie w kolorze pomarańczowym. W przypadku nieobecności wspomnianego środka pomocniczego w kąpieli wybarwienie jest nierównomierne z zaciekami.

Przykład XVIII. Barwienie prowadzi się analogicznie jak w przykładzie XV, z tym, że zamiast barwnika C stosuje się 3 części barwnika F, uzyskując równomierne wybarwienie w kolorze niebieskim. W przypadku nieobecności środków nr 70, 71, 72, 73, 74 i/lub 75 materiał posiada wybarwienie z silnymi zaciekami.

Przykład XIX. Poddaje się obróbce 100 części materiału wełnianego w 400 częściach kąpieli barwiarskiej zawierającej 4 części kwasu octowego, 5 części siarczanu sodowego i 0,5 części środka nr 70. Materiał poddaje się obróbce w temperaturze 50°C w ciągu 10 minut, następnie dodaje się 3 części barwnika A, ogrzewa w ciągu 45 minut do wrzenia i barwi gotując w ciągu 1 godziny. Uzyskuje się dobrze wybarwiony materiał wełniany. Równomierne wybarwienie wełny uzyskuje się stosując zamiast środka nr 70, 1 część środka nr 71—90. Jeżeli następnie zamiast barwnika G zastosuje się 3 części barwnika A uzyskuje się również równomierne wybarwienie materiału wełnianego. W przypadku niezastosowania wymienionych produktów wybarwienie materiału wełnianego jest nierównomierne.

Przykład XX. Barwienie prowadzi się analogicznie jak w przykładzie XV dodając zamiast barwnika C 2 części barwnika H i barwienie prowadzi się nie w temperaturze 95—100°C lecz w temperaturach 78° do 83°C, uzyskując równomierne wybarwioną wełnę.

Przykład XXI. Barwienie prowadzi się analogicznie jak w przykładzie XV, lecz zamiast wymienionego tam barwnika, stosuje się 3 części barwnika J, uzyskując równomierne wybarwienie. W przypadku nieobecności środka pomocniczego, wybarwienie jest nierównomierne.

Przykład XXII. Stosując barwnik F przygotowuje się pastę drukarską o następującym składzie: 40 części barwnika F, 60 części mocznika, 30 części środka nr 70, 30 części 40% kwasu octowego, 20 części olejku terpentynowego, 190 części pasty tragakantowej 60 : 1000, 630 części wody. Przygotowaną pastę drukarską stosuje się zwykle do druku typu „Vigoureux” na wełnie czesankowej, paruje w ciągu 50 minut dwukrotnie płucze i wykańcza w znany sposób. Uzyskany w rezultacie druk na wełnie posiada bardzo dobrą trwałość, zwłaszcza odporność kwaśnego przebarwienia, odporność na ukrop i gotowanie, oraz odporność na krople wody.

Przykład XXIII. Poddaje się obróbce 100 części przędzy wełnianej w 4000 częściach kąpieli farbiarskiej zawierającej 2 części kwasu octowego, 5 części siarczany sodowego i 1 część środka nr 70. Obróbkę wstępną prowadzi się w temperaturze 50°C w ciągu 20 minut, następnie do kąpieli dodaje się 2 części barwnika K. Ogrzewa się kąpiel w ciągu 45 minut do wrzenia i barwi gotując w ciągu 1 godziny, uzyskując równomierne wybarwienie. Równomierne wybarwienie uzyskuje się również stosując zamiast środka nr 70, 1,5 części środka nr 71, 72, 73, 75 i 76. Równomierne wybarwienie wełny uzyskuje się również, jeżeli zamiast barwnika K stosuje się do barwienia 3 części barwnika L lub 5 części barwnika M. W przypadku nie zastosowania wymienionych środków pomocniczych uzyskuje się wybarwienia wyraźnie nierównomierne.

Przykład XXIV. Barwienie prowadzi się analogicznie do przykładu XIII zastępując barwnik K takimi samymi ilościami barwnika N i barwiąc zamiast przędzy wełnianej te same ilości materiału wełnianego. W przypadku nieobecności środka pomocniczego wybarwienie jest nierównomierne i barwnik nie przechodzi całkowicie na włókno.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób barwienia, napawania i drukowania materiałów włóknistych z naturalnych poliamidów barwnikami reaktywnymi, **znamienny tym**, że barwienie, napawanie i drukowanie prowadzi się w obecności oksyalkilowanych amin o wzorze ogólnym 1, względnie produktów reakcji kwasów wielozasadowych z tymi aminami, przy czym we wzorze 1 R oznacza resztę węglowodorową wyższego kwasu tłuszczowego, A oznacza grupę $-CO-$, $-OCH_2CH_2-$, $-COO-CH_2-CH_2-$, $-O-CH_2CHOHCH-$ lub $-CO-NH-(CH_2)_n-$, X oznacza grupę o wzorze ogólnym 5, Y oznacza grupę o wzorze ogólnym 6 lub grupę R — A, Z oznacza grupę o wzorze ogólnym 7 lub grupę R — A, m oznacza liczbę całkowitą 1 — 6, n oznacza liczbę całkowitą 2 — 6, p oznacza liczbę 1 lub 2, r, s i t oznaczają niezależnie od siebie liczby całkowite 1 — 200 zaś x, y i z oznaczają niezależnie od siebie liczby 2, 3 lub 4, przy czym związek o wzorze ogólnym 1 zawiera co najmniej jedną, ale nie więcej niż 100 grup tlenku etylenu, oraz co najmniej jedną, ale nie więcej niż 200 grup tlenku alkilenu zawierającego 3 lub 4 atomy węgla.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że barwienie, drukowanie i napawanie wełny barwnikami reaktywnymi prowadzi się w obecności oksyalkilowanych amin o wzorze ogólnym 4a, w którym R' oznacza rodnik węglowodorowy kwasu tłuszczowego o 12—24 atomach węgla, n' oznacza liczby 2 lub 3, m' oznacza liczby 1 lub 2, X', Y' i Z' oznaczają grupy tlenków polialkilenowych, z których część rodników alkilenowych zawiera 2 atomy węgla, a pozostała część tych rodników alkilenowych zawiera 3—4 atomy węgla i w których suma rodników alkilenowych X', Y' i Z' zawierających 3—4 atomy węgla wynosi 7—200, zaś suma rodników alkilenowych zawierających grupy etylenowe wynosi 2—100, a suma wszystkich grup alkilenowych zawartych w X', Y' i Z' jest wyższa od 20.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że barwienie lub drukowanie prowadzi się w obecności oksyalkilowanych amin o wzorze ogólnym 4, w którym R₁ oznacza rodnik węglowodorowy kwasu tłuszczowego o 16—22 atomach węgla, X₁ oznacza grupę o wzorze ogólnym 5, Y₁ oznacza grupę o wzorze ogólnym 6, Z₁ oznacza grupę o wzorze ogólnym 7, a x, y, z, r, s, t dobiera się tak, aby w cząsteczce związku o wzorze ogólnym 4 znajdowało się 11—25 grup etenoksylowych i 10—25 grup 1,2-propenoksylowych.

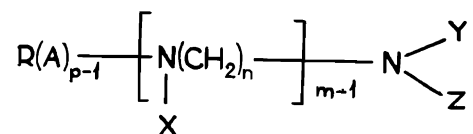
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że barwienie lub drukowanie prowadzi się w obecności oksyalkilowanych amin o wzorze ogólnym 3, w którym R₂CO oznacza rodnik kwasu tłuszczowego o 16—22 atomach węgla, rodniki X₂, Y₂ i Z₂ oznaczają rodniki alkilenoksyłowe lub rodniki polialkilenoksyłowe, które razem zawierają 1—100 grup etenoksylowych i 2—100 grup 1,2-propenoksylowych, a m₂ oznacza liczbę 1 lub 2.

5. Sposób według zastrz. 1 i 4, **znamienny tym**, że barwi się lub drukuje w obecności związków częściowo przeprowadzonych w siarczany.

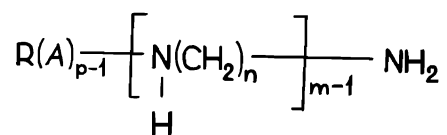
6. Sposób według zastrz. 2 i 3, **znamienny tym**, że barwi się lub drukuje w obecności związków częściowo przeprowadzonych w siarczany.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się barwniki reaktywne, w których grupami reaktywnymi są grupy pirymidylaminowe zawierające co najmniej 2 atomy fluoru.

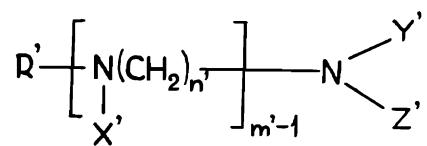
8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że środek pomocniczy o wzorze 1 stosuje się jako jedyny środek egalizujący.



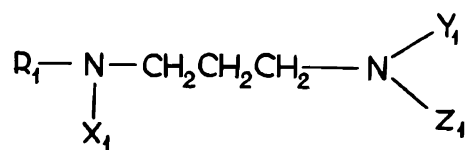
WZÓR 1



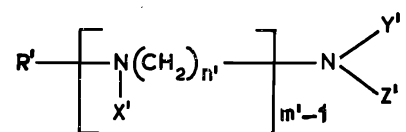
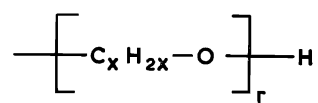
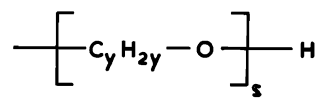
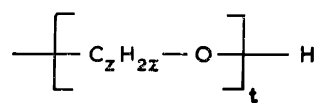
WZÓR 2

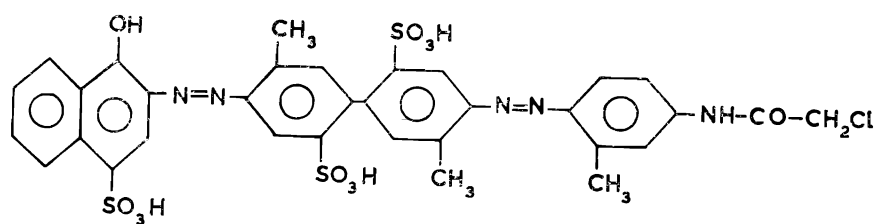


WZÓR 3

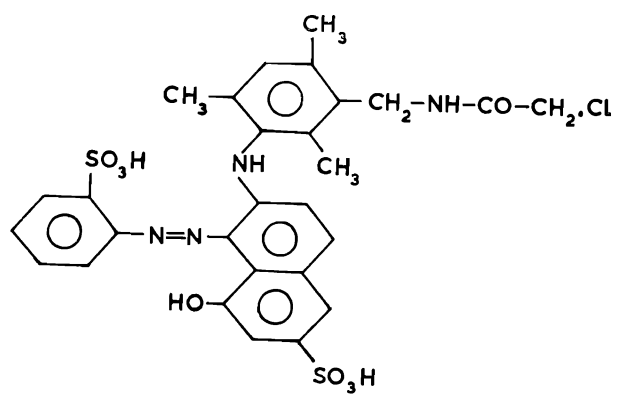


WZÓR 4

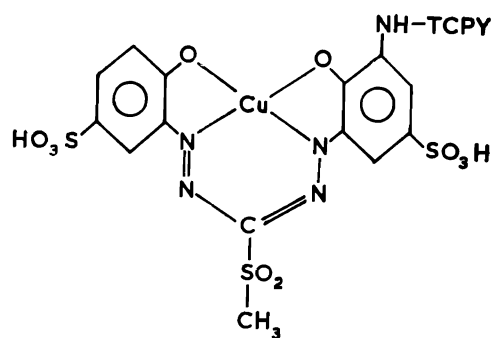
**WZÓR 4a****WZÓR 5****WZÓR 6****WZÓR 7**



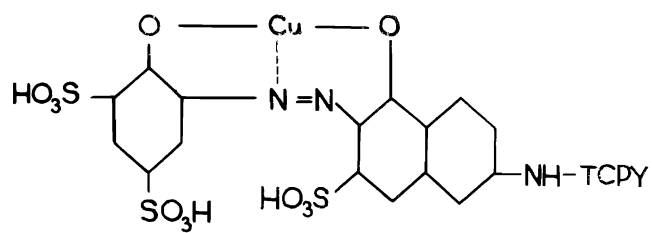
WZÓR 8



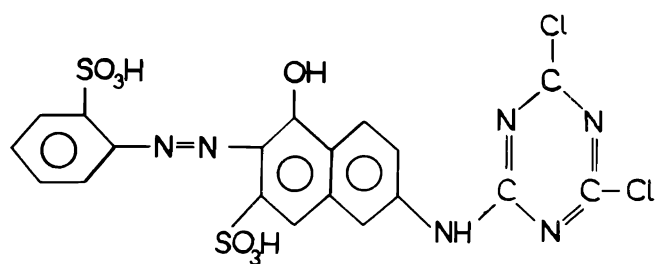
WZÓR 9



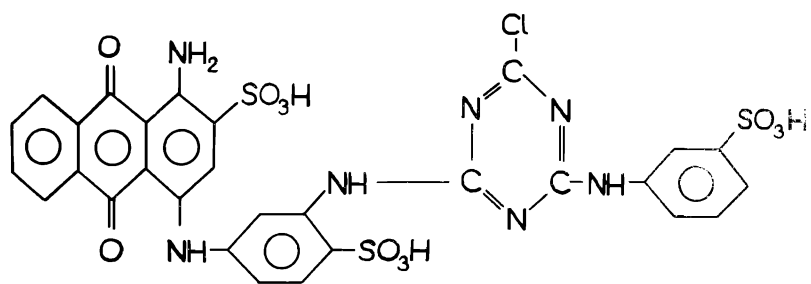
WZÓR 10



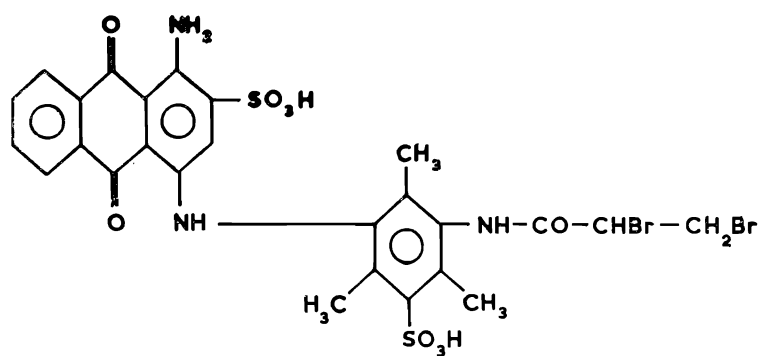
WZÓR 11



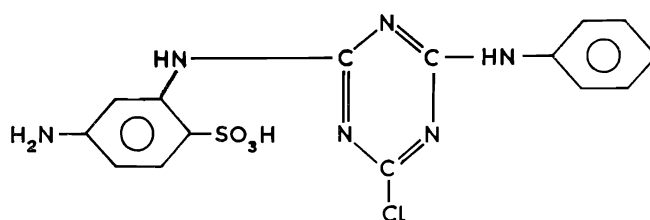
WZÓR 12



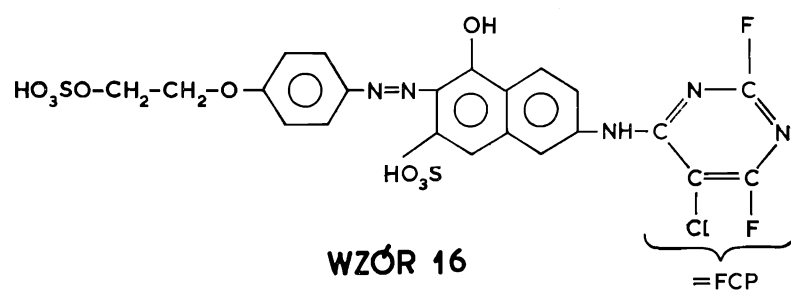
WZÓR 13



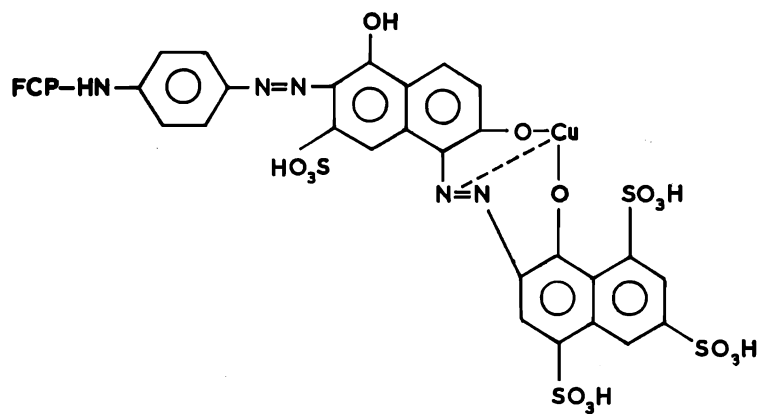
WZÓR 14



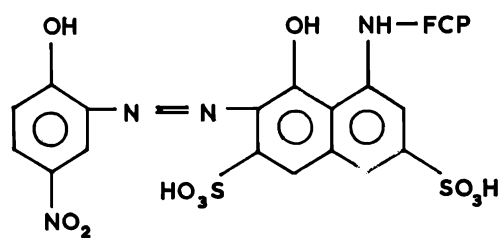
WZÓR 15



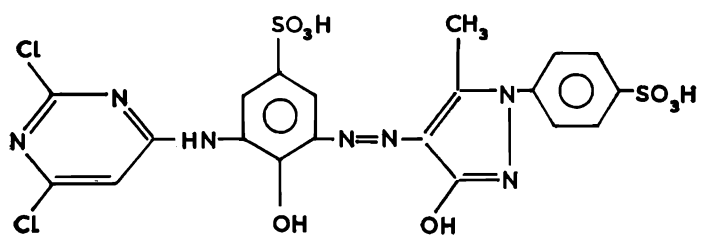
WZÓR 16



WZÓR 17



WZÓR 18



WZÓR 19