

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

Egz. SŁUŻBOWY
63704

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 10. V. 1967 (P-138 281)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 25. I. 1972

Kl. 8 m, 7

MKP D 06 p, 3/66

CZYTELNIA

UKD
Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej L.S.

Współtwórcy wynalazku: Andrzej Wawrzyniak, Edward Kubicki

Właściciel patentu: Politechnika Łódzka, Łódź (Polska)

Sposób barwienia lub drukowania wyrobów z włókien celulozowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób barwienia lub drukowania wyrobów z włókien celulozowych barwnikami formazyłowymi metalo-kompleksowymi typu 1:1 lub 1:2.

Znane sposoby barwienia lub drukowania wyrobów z włókien celulozowych polegają na stosowaniu barwników reaktywnych posiadających wbudowany w cząsteczce układ reaktywny zdolny do reakcji chemicznej z grupami hydroksylowymi włókna celulozowego.

Znane są także sposoby barwienia lub drukowania wyrobów z włókien celulozowych barwnikami nie posiadającymi substancywności do tych włókien jak barwnikami azowymi kwasowymi, antrachinonowymi, ftalocyjaninowymi albo azowymi metalokompleksowymi typu 1:1 lub 1:2, w obecności wielofunkcyjnych substancji posiadających wolne układy reaktywne.

Stwierdzono, że trwałe wybarwienia lub zadrukowania wyrobów z włókien celulozowych otrzymuje się także zgodnie z wynalazkiem stosując związki formazyłowe o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku w którym Ar_1 oznacza pierścień benzenowy posiadający w położeniu orto do wiązania azowego grupę OH oraz w dowolnych położeniach podstawnik X oznaczający grupę SO_2NH_2 , SO_2NHR lub SO_2NHAr przy czym R oznacza resztę alkilową o 1—5 atomach węgla, Ar oznacza resztę fenylovą i dalsze podstawniki takie jak atom chloru lub grupę nitrową, Ar_2 oznacza pierścień benze-

2

nowy lub naftalenowy posiadający w położeniu orto do wiązania hydrazonowego podstawnik V_1 , który oznacza grupę OH lub atom wodoru oraz w dowolnych położeniach grupę SO_3H i dalsze podstawniki jak atom chloru lub grupę nitrową, n oznacza liczbę 1 lub 2, Y oznacza resztę CN, $COCH_3$ lub COC_6H_5 .

Zgodnie z wynalazkiem stwierdzono, że do barwienia lub drukowania wyrobów z włókien celulozowych stosuje się związki formazyłowe posiadające wolne układy lakotwórcze 0,0'-dwyhydroksyformazyłowe i o-hydroksyformazyłowe o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku lub ich połączeń kompleksowych typu 1:1 lub 1:2 z metalami o liczbie koordynacyjnej 4 i 6.

Sposób według wynalazku polega na zastosowaniu do barwienia lub drukowania związków formazyłowych posiadających ugrupowanie 0,0'-dwyhydroksyformazyłowe w obecności soli metali o liczbie koordynacyjnej 4, bądź związków formazyłowych posiadających ugrupowanie o-hydroksyformazyłowe w obecności soli metali o liczbie koordynacyjnej 6 oraz wielofunkcyjnej substancji posiadającej wolne układy reaktywne.

Wytwarzanie na włóknie barwnych kompleksów metalicznych typu 1:1 lub 1:2 oraz trwałe wiązanie ich z włókniem celulozowym za pośrednictwem substancji posiadającej wolne układy reaktywne odbywa się w jednym zabiegu technologicznym w procesie parowania lub dogrzewania.

Stosując do barwienia lub drukowania wstępnie

wytworzone barwniki metalokompleksowe formazyłowe typu 1:1 lub 1:2 otrzymane przez metalizowanie związków formazyłowych o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, osiąga się trwałe ich powiązanie z włóknem za pośrednictwem substancji posiadającej wolne układy reaktywne w procesie termicznej obróbki wybarwień lub wydruków.

Związki formazyłowe o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku używa się do trwałego barwienia wyrobów z włókien celulozowych, stosując je w obecności substancji posiadającej wolne układy reaktywne. Po procesie termicznej obróbki tych wybarwień poddaje się je następnie traktowaniu wodnymi zasadowymi roztworami soli metali o liczbie koordynacyjnej 4 lub 6 otrzymując w ten sposób na włóknie trwałe związane za pośrednictwem powyższej substancji metalokompleksowe barwniki formazyłowe typu 1:1 lub 1:2.

Barwienie lub drukowanie wyrobów z włókien celulozowych związkami formazyłowymi z wolnym układem lakotwórczym lub ich kompleksami metalicznymi przeprowadza się w następujący sposób. Stosując związki 0,0'-dihydroksyformazyłowe objęte wzorem ogólnym przedstawionym na rysunku, do kąpeli barwiącej lub pasty drukarskiej dodaje się substancję posiadającą wolne układy reaktywne, jak 1,3,5-trójakrylosześciocydro-s-trójązynę, wodorowęglany lub węglany sodowe albo potasowe oraz sól odpowiedniego metalu jak chlorek lub siarczan czteroamminomiedziowy albo siarczan czteroamminoniklowy. Stosując natomiast związki o-hydroksyformazyłowe do kąpeli barwiącej lub pasty drukarskiej obok substancji posiadającej wolne układy reaktywne i wyżej wymienionych substancji nadających zasadowość dodaje się chlorek — azotan — lub siarczan kobaltowy względnie chromosalicylan sodowy, potasowy lub sodowopotasowy.

Reakcja wytworzenia barwnego kompleksu metalicznego na włóknie oraz trwałe jego powiązanie z grupami funkcyjnymi włókna poprzez ugrupowania układu reaktywnego zachodzi w procesie obojętnego parowania w temperaturze 102—106°C w czasie 10—15 minut lub procesie dogrzewania w temperaturze 140—160°C w czasie 5—3 minut.

W celu wstępnego wytworzenia zmetalizowanego związku formazyłowego należy przeprowadzić reakcję metalizowania, działając na związek o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku w wodnym środowisku zasadowym, najkorzystniej amoniakalnym, wodnymi roztworami soli metali łatwo oddających atom metalu jak chlorek lub siarczan czteroamminomiedziowy, siarczan czteroamminoniklowy dla związków 0,0'-dihydroksyformazyłowych oraz chlorku-, azotanu- lub siarczanu kobaltowego względnie chromosalicylanu sodowego, potasowego lub sodowo potasowego dla związków o-hydroksyformazyłowych.

Otrzymane produkty przedstawiają sobą barwniki formazyłowe metalokompleksowe typu 1:1 lub 1:2. Używając do barwienia lub drukowania tak przygotowane metalokompleksowe barwniki formazyłowe do kąpeli barwiącej lub pasty drukarskiej dodaje się substancję posiadającą wolne układy

reaktywne oraz wodorowęglany lub węglany sodowe albo potasowe. Wybarwiony lub zadrukowany wyrób z włókien celulozowych poddaje się suszeniu a następnie procesowi parowania lub dogrzewania.

W przypadku użycia związków formazyłowych z wolnym układem lakotwórczym 0,0'-dihydroksy- lub o-hydroksyformazyłowym w celu następczego ich zmetalizowania dodaje się je do kąpeli barwiącej obok substancji posiadającej wolne układy reaktywne w obecności wodorowęglanów lub węglanów alkalicznych. Po wstępnym wysuszeniu napojonej tkaniny poddaje się ją termicznej obróbce w parowaniu w temperaturze 102—106°C w czasie 10—15 minut lub dogrzewaniu w temperaturze 140—160°C w czasie 5—3 minut, a następnie utrwalony na włóknie związek formazyłowy poddaje się obróbce w wodnej kąpeli zawierającej sól odpowiedniego metalu w środowisku zasadowym. Procesu metalizowania dokonuje się w temperaturze 90—100°C w czasie 60—30 minut.

Rodzaj metalu wchodzącego w skład kompleksu ze związkami formazyłowymi wpływa na barwę tego kompleksu, dzięki temu uzyskuje się barwy wypadkowe poprzez dodanie do past drukarskich lub kąpeli barwiących mieszanin dwu lub więcej metalokompleksowych związków formazyłowych typu 1:1 lub 1:2 albo przez użycie w jednocześnie lub następczym procesie, przy zastosowaniu niemetalizowanych związków formazyłowych mieszanin soli metali w różnych stosunkach ilościowych.

Sposób według wynalazku pozwala osiągnąć wysoką wydajność przereagowania barwników z włóknem rzędu 70—80%, dużą odporność wybarwień lub wydruków na światło i czynniki mokre. Druk sposobem według wynalazku daje po procesie prania czyste efekty bieli w miejscach niezadrukowanych.

Niżej podane przykłady barwienia i drukowania wyrobów z włókien celulozowych bliżej wyjaśniają istotę wynalazku nie ograniczając jego zakresu. W poniższych przykładach części wagowe oznaczają gramy, części objętościowe mililitry.

Przykład I. W celu otrzymania kąpeli do barwienia ciągłego miesza się 30 części wagowych związku 0,0'-dihydroksyformazyłowego otrzymanego przez kolejne sprzęganie kwasu 1,2-dwiazooksy-6-nitronaftaleno-4-sulfonowego z estrem acetylooctowym oraz ze zdwuazowanym 2-amino-fenolo-4-sulfonetyloamidem, 30 części wagowych 1,3,5-trójakrylosześciocydro-s-trójązyny, 100 części wagowych mocznika, 10 części wagowych soli sodowej kwasu 3-nitro-benzenosulfonowego, rozpuszcza się w 610 częściach wagowych gorącej wody. Po dokładnym rozpuszczeniu dodaje się 150 części objętościowych 0,52 normalnego amoniakalnego roztworu siarczanu niklowego, 40 części wagowych 2%-owego zagęszczenia alginowego oraz 30 części wagowych wodorowęglanu potasowego. Tak przygotowaną kąpielą dwukrotnie napawa się tkaninę w temperaturze 50°C stosując po każdym napojeniu odzież. Tak napojoną i odżytą tkaninę poddaje się suszeniu w temperaturze 60°C i poddaje obojętnemu parowaniu w temperaturze 105°C

w czasie 15 minut. Tak utrwalone wybarwienia płucze się w zimnej wodzie, pierze, ponownie płucze i suszy.

Przykład II. W celu otrzymania pasty drukarskiej miesza się 20 części wagowych związku o-hydroksyformazyłowego otrzymanego przez kolejne sprzęganie zdwuazowanego kwasu 1-naftylo-amino-4-sulfonowego z kwasem benzoilooctowym oraz zdwuazowanym 2-amino-fenolo-4-sulfonfenyloamidem 20 części wagowych 1,3,5-trójakrylilo-sześciohydro-s-trójazyny, 100 części wagowych mocznika, 10 części wagowych soli sodowej kwasu 3-nitrobenzenosulfonowego rozpuszcza się w 100 częściach wagowych gorącej wody, dodaje 540 części wagowych 4%-owego zagęszczenia alginowego a po dokładnym wymieszaniu dodaje się roztwór 6,3 części wagowych chlorku kobaltowego w 95 częściach objętościowych wody oraz 30 części wagowych wodorowęglanu sodowego. Tak przygotowaną pastę drukarską zadrukowuje się metodą druku filmowego tkaninę z włókien celulozowych po czym poddaje się ją suszeniu w temperaturze 60°C i obojętnemu parowaniu w temperaturze 105°C w czasie 15 minut. Tak utrwalone wydruki poddaje się płukaniu w zimnej wodzie a następnie w zasadowej kąpieli piorącej, płucze ponownie w gorącej i zimnej wodzie i suszy.

Przykład III. 60,0 części wagowych związku 0,0'-dwyhydroksyformazyłowego otrzymanego przez kolejne sprzęganie zdwuazowanego kwasu 2-amino-fenolo-4-nitro-6-sulfonowego z estrem benzoilooctowym oraz ze zdwuazowanym 2-aminofenolo-4-chloro-5-sulfonamidem rozpuszcza się w 800 częściach objętościowych wody z dodatkiem 50 części objętościowych 25%-owego roztworu amoniaku, dodaje 18,7 części wagowych chlorku miedziowego w postaci amoniakalnego roztworu i miesza w temperaturze 80—100°C w czasie 60 minut. Błękitnofioletowy barwnik miedziowokompleksowy wydziela się z roztworu przez jego zobojętnienie i wysolenie, odsącza i suszy.

Przykład IV. 43,8 części wagowych związku o-hydroksyformazyłowego otrzymanego przez kolejne sprzęganie zdwuazowanego kwasu 3-amino-benzenosulfonowego z cyjanooctanem etylowym oraz ze zdwuazowanym 2-aminofenolo-4-sulfonmetyloamidem rozpuszcza się w 300 częściach objętościowych wody, dodaje się 6,6 części wagowych chlorku kobaltowego sześciowodnego rozpuszczonego w 48 częściach objętościowych wody, ogrzewa do temperatury 80°C i dodaje 13,3 części wagowych 30%-owego wodnego roztworu wodorotlenku sodowego. Po dwóch godzinach mieszania w temperaturze 80°C otrzymany wodny roztwór kobalto-kompleksowy barwnika filtruje się, wysalając barwnik dodatkiem chlorku sodowego, odsącza i suszy.

Przykład V. Dla otrzymania kąpieli do barwienia ciągłego miesza się 40 części wagowych barwnika formazyłowego metalokompleksowego typu 1:1 otrzymanego według przykładu III, 40 części wagowych 1,3, 5-trójakrylilosześciohydro-s-trójazyny, 100 części wagowych mocznika, 10 części wagowych soli sodowej kwasu 3-nitrobenzeno-

sulfonowego, rozpuszcza się 750 części wagowych gorącej wody. Po dokładnym rozpuszczeniu dodaje się 40 części wagowych 2%-owego zagęszczenia alginowego oraz 20 części wagowych węglanu potasowego. Tak przygotowaną kąpielą dwukrotnie napawa się tkaninę w temperaturze 50°C stosując po każdym napojeniu odżęcie. Napojoną tkaninę poddaje się suszeniu w temperaturze 60°C, a następnie obojętnemu parowaniu w temperaturze 105°C w czasie 15 minut. Tak utrwalone wybarwienia płucze się w zimnej wodzie, pierze, ponownie płucze i suszy.

Przykład VI. W celu otrzymania pasty drukarskiej miesza się 20 części wagowych barwnika formazyłowego metalokompleksowego typu 1:2 otrzymanego według przykładu IV, 20 części wagowych 1,3,5-trójakrylilosześciohydro-s-trójazyny, 100 części wagowych mocznika, 10 części wagowych soli sodowej kwasu 3-nitrobenzenosulfonowego, rozpuszcza się w 260 częściach wagowych gorącej wody, dodaje 570 części wagowych 4%-owego zagęszczenia alginowego a po dokładnym wymieszaniu dodaje się 20 części wagowych wodorowęglanu potasowego. Tak przygotowaną pastę drukuje się tkaniny z włókien celulozowych metodą druku filmowego, po czym poddaje się je suszeniu w temperaturze 60°C i obojętnemu parowaniu w temperaturze 105°C w czasie 15 minut. Tak utrwalone wydruki poddaje się płukaniu w zimnej wodzie a następnie zasadowej kąpieli piorącej, ponownemu płukaniu w ciepłej i zimnej wodzie oraz suszeniu.

Przykład VII. W celu otrzymania kąpieli barwiącej dla zastosowania następczego procesu metalizowania utrwalonego na włóknie barwnika miesza się 40 części wagowych związku o-hydroksyformazyłowego otrzymanego przez sprzęganie zdwuazowanego kwasu 4-aminobenzenosulfonowego z kwasem acetylooctowym oraz ze zdwuazowanym 2-aminofenolo-6-nitro-4-sulfonamidem 40 części wagowych 1,3,5-trójakrylilosześciohydro-s-trójazyny, 100 części wagowych mocznika, 10 części wagowych soli sodowej kwasu 3-nitrobenzenosulfonowego, rozpuszcza się w 740 częściach wagowych gorącej wody. Po dokładnym rozpuszczeniu powyższej mieszaniny dodaje się 40 części wagowych 2%-owego zagęszczenia alginowego oraz 30 części wagowych wodorowęglanu sodowego. Tak przygotowaną kąpielą dwukrotnie napawa się tkaninę w temperaturze 50°C stosując po każdym napojeniu odżęcie. Następnie tkaninę poddaje się suszeniu w temperaturze 60°C po czym obojętnemu parowaniu w temperaturze 105°C w czasie 15 minut. Tak utrwalone na włóknie związki formazyłowe poddaje się obróbce wodnym zasadowym roztworem soli metalu chlorku kobaltowego sześciowodnego stosując stężenie metalu w kąpieli 0,005 gramoatomu w 1000 częściach objętościowych wody.

Proces metalizowania dokonuje się w temperaturze 90°C w czasie 30 minut. Tak wybarwioną tkaninę poddaje się płukaniu w zimnej wodzie, praniu w zasadowym wodnym roztworze mydła, ponownemu płukaniu i suszeniu.

Zastrzeżenia patentowe

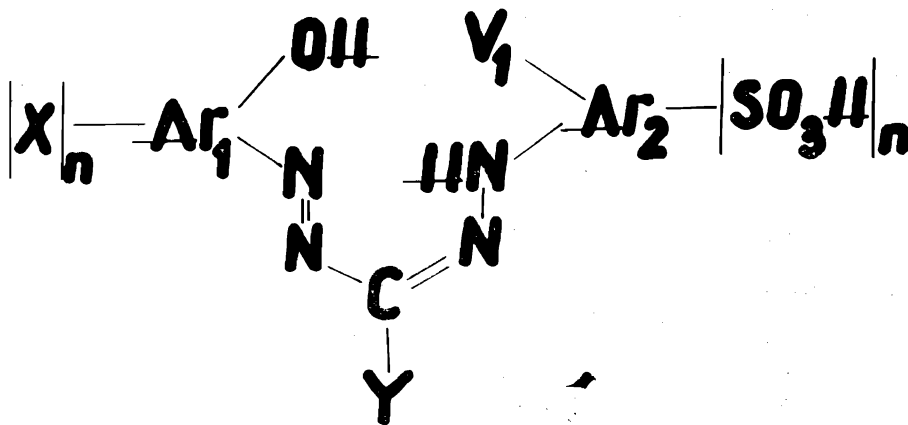
1. Sposób barwienia lub drukowania wyrobów z włókien celulozowych barwnikami obojętnymi względem włókna, w kąpieli barwiącej lub w postaci pasty drukarskiej w obecności substancji posiadającej wolne układy reaktywne względem włókna i zdolne do reakcji z czynnymi grupami barwnika, takich jak 1,3,5-trójakrylosześciohydro-s-trójazyna z zastosowaniem termicznej obróbki wybarwień lub wydruków, **znamienny tym**, że jako barwniki stosuje się związek formazyłowy o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym Ar_1 oznacza pierścień benzenowy posiadający w położeniu orto do wiązania azowego grupę OH oraz w dowolnych położeniach podstawnik X oznaczający grupę SO_2NH_2 , SO_2NHR lub SO_2NHAr przy czym R oznacza resztę alkiłową o 1—5 atomach węgla, Ar oznacza resztę fenyłową i posiada dalsze podstawniki takie jak atom chloru lub grupę nitrową, Ar_2 oznacza pierścień benzenowy lub naftalenowy posiadający w położeniu orto do wiązania hydrazonowego podstawnik V_1 , który oznacza grupę OH lub atom wodoru, oraz w dowolnych położeniach grupę SO_3H i dalsze podstawniki jak atom chloru lub grupę nitrową, n oznacza liczbę 1 lub 2, Y oznacza resztę CN, $COCH_3$ lub COC_6H_5 ewentualnie w postaci jego kompleksu typu 1:1 albo 1:2 z metalami przejściowymi o liczbie koordynacyjnej 4 lub 6, przy czym w przypadku użycia barwnika o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku w postaci niemetalizowanej stosuje się kąpiel barwiącą lub pastę drukarską zawiera-

jące sole metali przejściowych o liczbie koordynacyjnej 4 lub 6 albo poddaje się uzyskane wybarwienia niemetalizowanymi związkami formazyłowymi po ich utrwaleniu termicznym przez parowanie lub dogrzewanie metalizowaniu solami tych metali.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że barwienie lub drukowanie barwnikami o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku w postaci wolnych związków formazyłowych w obecności soli metali lub w postaci ich kompleksów z metalami prowadzi się w środowisku zasadowym od wodorowęglanów lub węglanów alkalicznych, po czym otrzymane wybarwienia lub wydruki utrwała się przez parowanie w temperaturze $102-106^\circ C$ w czasie 10—15 minut albo dogrzewając w temperaturze $140-160^\circ C$ w czasie 5—3 minut, natomiast wybarwienia związkami 0,0'-dwyhydrokso- i ohydroksoformazyłowymi po ich obróbce termicznej poddaje się metalizowaniu przez ich traktowanie wodnymi zasadowymi roztworami soli metali w temperaturze $90-100^\circ C$ w czasie 60—30 minut.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako metale stosuje się miedź, nikiel, chrom lub kobalt.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wybarwienia lub wydruki metalizuje się za pomocą chlorku lub siarczanu czteroamminomiedziowego albo siarczanu czteroamminoniklawego lub chlorku-, azotanu- albo siarczanu kobaltowego względnie chromosalicylanu sodowego, potasowego lub sodowopotasowego.



Wzór