



OPIS PATENTOWY

63539

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 28.VII.1967 (P 121 928)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 15.X.1971

Kl. 8 m, 8/01

MKP D 06 p, 1/30

UKD

Współtwórcy wynalazku: Witold Rakowski, Wojciech Ławnicki

Właściciel patentu: Centralne Laboratorium Przemysłu Wełnianego, Łódź (Pol-
ska)Sposób barwienia włókien poliakrylonitrylowych
barwnikami siarkowymi

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób barwienia włókien poliakrylonitrylowych barwnikami siarkowymi.

Dotychczas do barwienia tych włókien otrzymywanych z kopolimerów akrylonitrylu z innymi monomerami, a zawierających co najmniej 85% akrylonitrylu, stosowane są najczęściej barwniki zasadowe modyfikowane, zawieszinowe i metalokompleksowe 1:2.

Wyselekcjonowane barwniki zawieszinowe pozwalają na uzyskanie wyłącznie jasnych wybarwień. Dla uzyskania średnich i ciemnych wybarwień powszechnie stosowane są modyfikowane barwniki zasadowe, charakteryzujące się niewielką zdolnością do migracji w czasie barwienia. Ta niewielka zdolność do migracji utrudnia uzyskanie równomiernych wybarwień i zmusza do skrupulatnej kontroli parametrów procesu barwienia.

Dla uzyskania ciemnych wybarwień o szczególnie wysokich trwałościach na luźnych włóknach poliakrylonitrylowych lub taśmie uformowanej z tych włókien, stosowane są wyselekcjonowane barwniki metalokompleksowe 1:2 nierozpuszczalne lub rozpuszczalne w wodzie. W tym przypadku proces barwienia prowadzi się w celu uzyskania zadowalających wydajności kolorystycznych i dobrych trwałości, w temperaturze 115—130°C w aparatach ciśnieniowych.

Barwienie włókien poliakrylonitrylowych metodami ciągłymi prowadzone jest prawie wyłącznie drogą napawania włókna kąpielą barwiącą, zawierającą barwniki zasadowe i odpowiedni środek spęczniający, zwiększający stopień utrwalenia barwnika na włóknie np. wę-

2

glan etylenu lub propylenu oraz zagęszczenie i środek zwilżający, a naniesiony barwnik jest utrwalany na włóknie drogą parowania w temperaturze 102—105°C w czasie 30—60 minut. Dla otrzymania powtarzalnych 5 wybarwień konieczne jest stosowanie barwników zasadowych o odpowiednio zbliżonych charakterystykach utrwalania.

Możliwość utrwalania barwników zasadowych, zawieszinowych i metalokompleksowych na włóknie poliakrylonitrylowym działaniem gorącego powietrza, nie znalazła szerszego zastosowania w praktyce.

Znane są metody barwienia włókien poliakrylonitrylowych barwnikami siarkowymi nierozpuszczalnymi w wodzie, z zastosowaniem siarczku sodu jako środka redukującego. Dla ochrony włókna przed szkodliwym działaniem silnie alkalicznego środowiska, wytwarzanego w trakcie barwienia przez hydrolizujący siarczek sodu, zalecany jest dodatek substancji buforujących do kąpeli farbiarskiej, w celu obniżenia alkaliczności kąpeli do pH = 8—10. Uzyskiwane w ten sposób wybarwienia nie posiadają dostatecznych trwałości, a ich głębokość jest również niezadowalająca.

Celem wynalazku jest opracowanie nowego sposobu barwienia włókien poliakrylonitrylowych z dobrymi trwałościami i przy niskich kosztach barwienia z zastosowaniem barwników dotychczas nie stosowanych do tego celu, a mianowicie barwników siarkowych rozpuszczalnych w wodzie.

Sposób barwienia według wynalazku pozwala na wy-

eliminowanie omówionych wyżej niedogodności, a jednocześnie stwarza możliwość otrzymania w prosty sposób głębokich wybarwień o dobrych trwałościach.

Barwniki siarkowe rozpuszczalne w wodzie, ze względu na występowanie w ich cząsteczce grup $\text{S—SO}_3\text{Na}$, mają charakter anionowy i dlatego nie posiadają powinowactwa do włókien poliakrylonitrylowych, również mających charakter anionowy ze względu na występowanie w tych włóknach grup karboksylowych lub sulfonowych.

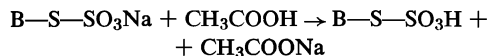
Zgodnie z wynalazkiem, barwniki siarkowe rozpuszczalne w wodzie stosuje się do barwienia włókien poliakrylonitrylowych w formie zmodyfikowanej, pozbawionej charakteru anionowego i posiadającej znacznie zmniejszoną rozpuszczalność w wodzie. Ta zmodyfikowana forma utrzymywana jest w stanie tak wysokiego rozdrobnienia, jakie trudno jest otrzymać innymi metodami, a charakteryzująca stopień rozdrobnienia wielkość cząsteczek zawarta jest w granicach 0,5—1,0 mikrona.

Uzyskanie i utrzymanie wysokiego stopnia rozdrobnienia jest możliwe dzięki temu, że modyfikacja barwnika — prowadząca do uzyskania postaci o zmniejszonej rozpuszczalności w wodzie — zachodzi w obecności skutecznego środka dyspergującego niedopuszczającego do powstawania większych aglomeratów modyfikowanej formy barwnika. Uzyskany w ten sposób stopień rozdrobnienia jest bardzo wysoki, znacznie wyższy od stopnia rozdrobnienia możliwego do uzyskania drogą mechanicznego traktowania wysuszonego barwnika.

Sposób barwienia włókien poliakrylonitrylowych według wynalazku polega na zastosowaniu kąpeli barwiącej otrzymanej przez rozpuszczenie barwnika siarkowego w wodzie i wprowadzenie do tego roztworu kwasu nieorganicznego, organicznego lub jego chlorku albo czwartorzędowego związku amoniowego lub pirydyniowego z dodatkiem dyspergatora i ewentualnie elektrolitu w celu przeprowadzenia barwnika w wysokozdispersowaną postać nierozpuszczalną w wodzie.

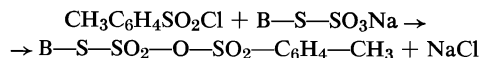
Uzyskanie nierozpuszczalnej w wodzie formy barwnika siarkowego zgodnie z wynalazkiem, możliwe jest dwoma sposobami. Po pierwsze, barwniki siarkowe rozpuszczalne w wodzie przeprowadza się w formę o znacznie zmniejszonej rozpuszczalności przez zakwaszenie wodnego roztworu tych barwników kwasem nieorganicznym, kwasem organicznym lub jego chlorkiem użytymi w takiej ilości, aby wynikowa wartość pH kąpeli barwiącej wynosiła 3,5—5,0. Przykładami związków stosowanych do tego celu są: kwas octowy, kwas mrówkowy, chlorek kwasu p-toluenowego. Po drugie, barwniki siarkowe rozpuszczalne w wodzie przeprowadza się w postać modyfikowaną drogą wymiany jonu sodowego Na^+ w grupie $\text{S—SO}_3\text{Na}$ na kation organiczny o znacznej wielkości cząsteczki przez dodatek do roztworu barwnika czwartorzędowych związków amoniowych lub pirydyniowych np. chlorku benzylodwumetyloamoniowego, bromku cetylopirydyniowego.

W przypadku wprowadzenia kwasu organicznego np. octowego nierozpuszczalną w wodzie postać barwnika siarkowego otrzymuje się według poniższego schematu



przy czym B oznacza barwny układ barwnika siarkowego.

W przypadku wprowadzenia chlorku kwasowego np. chlorku p-toluenosulfonowego zachodzi może wymiana jonu sodowego na resztę kwasu p-toluenosulfonowego według schematu



i tworzy się związek o gorszej rozpuszczalności w wodzie, a równoległe zachodzi druga reakcja dwustopniowa według schematu

a) hydroliza chlorku p-toluenosulfonowego

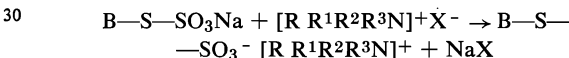


b) działanie wydzielonego HCl na rozpuszczalną w wodzie postać barwnika siarkowego



w wyniku otrzymuje się tę samą — źle rozpuszczalną w wodzie formę — jak na skutek zakwaszania roztworu barwnika kwasem octowym.

W przypadku wprowadzenia czwartorzędowego związku amoniowego lub pirydyniowego mechanizm tworzenia zmodyfikowanej formy barwnika siarkowego ilustruje poniższy schemat



gdzie B = układ barwny barwnika siarkowego, a R, R^1 , R^2 , R^3 oznaczają rodnik alifatyczny, alifatyczno-aromatyczny lub aromatyczny i X^- oznacza anion np. anion chlorowca.

Utworzony kompleks ma zmniejszoną — w stosunku do formy wyjściowej — rozpuszczalność w wodzie. Rozpuszczalność tę można dalej zmniejszyć przez dodatek elektrolitu np. siarczanu sodu, do kąpeli farbiarskiej.

Dla utrzymania wysokiego stopnia dyspersji modyfikowanej postaci barwnika kąpiele robocze winny zawierać skuteczny środek dyspergujący np. produkt kondensacji tlenu etylenu z alkoholem tłuszczowym lub produkt kondensacji formaldehydu z kwasem naftalenosulfonowym. W przypadku barwienia metodami ciągłymi kąpiel napawająca może zawierać ponadto substancje podnoszące lepkość np. karboksylometylocelulozę. Najkorzystniejsze wyniki barwienia metodą ciągłą uzyskuje się jeśli kąpiel robocza posiada odczyn lekko kwaśny np. $\text{pH} = 5\text{—}6$. W razie potrzeby do kąpeli napawającej dodaje się niewielką ilość kwasu np. kwasu octowego.

Barwniki siarkowe rozpuszczalne w wodzie mogące znaleźć zastosowanie w metodzie barwienia będącej przedmiotem wynalazku należy wyselekcjonować spośród barwników wymienionych jako Solubilised Sulphur Dyes w wydawnictwie Colour Index — Supplement 1962 publikowanym przez Society of Dyers Colourists.

Barwienie włókien poliakrylonitrylowych barwnikami siarkowymi według wynalazku prowadzi się metodą okresową lub ciągłą. W metodzie okresowej włókno poliakrylonitrylowe barwi się w podgrzanej kąpeli zawierającej modyfikowaną formę barwnika siarkowego

utrzymywaną w stanie wysokiego rozdrobnienia. Dla uzyskania optymalnych wyników wskazane jest prowadzenie procesu barwienia w temperaturze co najmniej 95°C a najkorzystniej w temperaturze co najmniej 115°C.

W metodzie ciągłej włókno poliakrylonitrylowe napawa się kąpielą barwiącą korzystnie w temperaturze 45—80°C, a następnie naniesiony mechanicznie na włókno barwnik utrwala się przez obróbkę termiczną parą wodną pod ciśnieniem co najmniej 0,2 atn w czasie co najmniej 30 minut lub przez obróbkę gorącym powietrzem w czasie 1 do 10 minut w temperaturze 150°C do 200°C.

W wyniku zastosowania jednej z wymienionych wyżej metod otrzymuje się w prosty sposób na włóknach poliakrylonitrylowych głębokie wybarwienia o dobrych trwałościach. Szczególną zaletą sposobu według wynalazku jest możliwość utrwalać barwników na włóknie poliakrylonitrylowym drogą obróbki gorącym powietrzem, która to możliwość nie istnieje dla barwników zasadowych.

Dla zilustrowania istoty wynalazku przytacza się poniższe przykłady.

Przykład I. Przygotowuje się kąpiel barwiącą zawierającą w 1 litrze wody

1,25 g barwnika (Colour Index Solubilised Sulphur Brown 12)

6,0 g chlorku p-toluenosulfonowego

1,25 g dyspergatora niejonowego (produktu kondensacji tlenku etylenu z alkoholem tłuszczowym)

15,0 g siarczanu sodowego

Stosunek włókna do kąpeli barwiącej wynosi 1:40

Wysokopuszystą przędzę poliakrylonitrylową w ilości 25 g zanurza się w kąpeli barwiącej w temperaturze 45°C a następnie temperaturę kąpeli podnosi się do wrzenia i w tej temperaturze proces barwienia prowadzi się w ciągu 1 godziny. Wybarwioną przędzę płucze się, pierze, ponownie płucze i suszy. W wyniku tak prowadzonego procesu barwienia uzyskuje się głębokie wybarwienie czerwono-brązowe o dobrych trwałościach.

Przykład II. 300 g włókna poliakrylonitrylowego o grubości 9 Td barwi się w ciągu 90 minut w temperaturze 120°C w kąpeli zawierającej 15 g barwnika (Colour Index Solubilised Sulphur Brown 52)

15 g chlorku p-toluenosulfonowego

240 g chlorku sodu

15 g dyspergatora niejonowego (produktu kondensacji tlenku etylenu z alkoholem tłuszczowym) w pięciu litrach wody.

Wybarwioną przędzę płucze się, pierze, ponownie płucze i suszy. W wyniku tak przeprowadzonego procesu barwienia i obróbki po barwieniu otrzymuje się pełne wybarwienie żółto-brązowe o dobrych trwałościach.

Przykład III. Taśmę czesankową uformowaną z

włókien poliakrylonitrylowych napawa się kąpielą ogrzaną do 80°C i zawierającą w 1 litrze wody

50 g barwnika (Colour Index Solubilised Sulphur Green 3)

50 g bromku cetylopirydyniowego

2 g dyspergatora niejonowego (produktu kondensacji alkoholu tłuszczowego z tlenkiem etylenu)

2 ml kwasu octowego lodowatego (do pH = 5,5)
Stopień odzęcia wynosi 200% w stosunku do wagi suchego włókna.

Napawaną taśmę suszy się w temperaturze 90—100°C a naniesiony mechanicznie na włókno barwnik utrwala się drogą obróbki gorącym powietrzem w ciągu 10 minut w temperaturze 150°C lub w ciągu 1 minuty w temperaturze 190—200°C. Po obróbce termicznej taśmę płucze się, pierze, ponownie płucze i suszy. W wyniku tak przeprowadzonego procesu uzyskuje się włókno wybarwione w kolorze zielonym o dobrych trwałościach.

Przykład IV. Taśmę czesankową uformowaną z włókien poliakrylonitrylowych o grubości 9 Td napawa się kąpielą o temperaturze 80°C zawierającą w 1 litrze wody

50 g barwnika (Colour Index Solubilised Sulphur Brown 16)

50 g chlorku benzylo-fenilo-dwumetylo-amoniowego

5 g dyspergatora niejonowego (produktu kondensacji tlenku etylenu z alkoholem tłuszczowym)

5 g soli sodowej karboksymetylocelulozy

Stopień odzęcia wynosi 200% w stosunku do wagi suchego włókna.

Napawaną taśmę suszy się w temperaturze 90—100°C a następnie barwnik utrwala się termicznie przez obróbkę gorącym powietrzem w ciągu 1 minuty w temperaturze 200°C. Otrzymuje się dobre utrwalać barwnika na włóknie a po płukaniu, praniu i ponownym płukaniu otrzymuje się włókno wybarwione w głębokim kolorze brązowym o dobrych trwałościach.

Przykład V. Taśmę jak w przykładzie III napawa się kąpielą o temperaturze 80°C zawierającą w 1 litrze wody

40 g barwnika (Colour Index Solubilised Sulphur Green 9)

40 g chlorku p-toluenosulfonowego

1 g dyspergatora niejonowego (jak w przykładzie III)
Stopień odzęcia wynosi 100%.

Napawane włókno paruje się w ciągu 30 minut przy ciśnieniu pary nasyconej wynoszącym 0,28 atn. W wyniku tak przeprowadzonego procesu parowania uzyskuje się dobre utrwalać barwnika na włóknie, a po płukaniu i suszeniu otrzymuje się włókno wybarwione w głębokim kolorze oliwkowym o dobrych trwałościach.

Trwałości wybarwień wyznaczone są według obowiązujących przedmiotowych Polskich Norm, które to wyniki zestawiono w niżej umieszczonej tablicy.

Tablica trwałości wybarwień dla przykładów I—V według Polskich Norm

Przykład Nr		I	II	III	IV	V
Użyty barwnik: Colour Index Solubilised Sulphur		Brown 12	Brown 52	Green 3	Brown 16	Green 19
Uzyskany odcień wybarwień		brąz	żółto brąz	zieleń	brąz	oliw
Trwałość na pranie w 40°C						
PN-56/P-04912	zmiana odcienia	4—5	4—5	4—5	4—5	5
	zabrudzenie wełny	4—5	4—5	4	4—5	5
	zabrudzenie bawełny	4—5	4—5	4	4—5	5
Trwałość na pranie w 60°C						
PN-57/P-04930	zmiana odcienia	4	4—5	4	4—5	5
	zabrudzenie wełny	4	4—5	4	4—5	4
	zabrudzenie bawełny	4	4—5	4	4—5	4—5
Trwałość na pot						
PN-56/P-04913	zmiana odcienia	4	4—5	4—5	4—5	5
	zabrudzenie wełny	4—5	5	4	5	5
	zabrudzenie bawełny	4—5	4—5	4	4—5	5
Chemiczne czyszczenie						
PN-57/P-04923	zmiana odcienia	5	5	5	5	5
	zabrudzenie wełny	5	5	5	5	5
	zabrudzenie bawełny	5	5	5	5	5
Sublimacja						
PN-64/P-04941	zmiana odcienia	4—5	4—5	3	3—4	4—5
	zabrudzenie włókien poliestrowych	4—5	4—5	4	4	4—5
Odporność na światło (Xenotest)						
PN-68/P-04943	zmiana odcienia	4—5	4—5	4—5	4—5	5—6

Trwałości wybarwień zestawione w tablicy dowodzą możliwości stosowania metod barwienia według wynalazku. Sposób barwienia włókien poliakrylonitrylowych według wynalazku znajduje zastosowanie do barwienia włókien i przędz przeznaczonych na tkaniny, dywany, chodniki i inne.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób barwienia włókien poliakrylonitrylowych barwnikami siarkowymi, **znamienny tym**, że stosuje się kąpiel otrzymaną przez rozpuszczenie barwnika siarkowego w wodzie i wprowadzenie kwasu nieorganicznego, organicznego lub jego chlorku albo czwartorzędowego

związku amoniowego lub pirydyniowego z dodatkiem dyspergatora i ewentualnie elektrolitu w celu przeprowadzenia barwnika w wysokodyspergowaną postać nierozpuszczalną w wodzie.

2. Sposób barwienia według zastrz. 1, **znamienny tym**, że barwienie metodą okresową prowadzi się w kąpeli w temperaturze co najmniej 95°C, a najkorzystniej w temperaturze co najmniej 115°C.

3. Sposób barwienia według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w przypadku barwienia metodą ciągłą barwnik naniesiony na włókno utrwała się przez obróbkę parą wodną pod ciśnieniem co najmniej 0,2 atn w czasie co najmniej 30 minut lub przez obróbkę gorącym powietrzem w czasie co najmniej 1—10 minut w temperaturze 150—200°C.