

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

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

79 221

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Kl. 22a, 67/00

Zgłoszono: 20.06.1970 (P. 141473)

Pierwszeństwo: _____

MKP C09b 67/00

Zgłoszenie ogłoszono: 01.10.1974

Opis patentowy opublikowano: 14.07.1975

Twórcy wynalazku: Wojciech Szafnicki, Jerzy Papierski, Franciszek Kacprzak,
Wiesław Pawłowski, Jadwiga Żychowicz, Roman Pytlik

Uprawniony z patentu tymczasowego: Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Przemysłu Barwników,
Zgierz (Polska)

Środek barwiący do barwienia włókien syntetycznych

Przedmiotem wynalazku jest środek barwiący do barwienia włókien syntetycznych, szczególnie wyrobów z włókien poliestrowych z politereftalanu etylenowego na kolor szary, czarny i granatowy.

Dotychczas włókna syntetyczne są barwione w kolorze szarym, czarnym lub granatowym, środkami barwiącymi w skład których wchodzi znane azowe barwniki zawieszinowe o wzorze ogólnym 1 gdzie X oznacza atom wodoru lub grupę nitrylową lub grupę nitrową, Y oznacza atom wodoru lub grupę alkoksylową lub acetylowany rodnik hydroksyalkilowy, R₁ oznacza rodnik alkilowy lub rodnik hydroksyalkilowy lub acetylowany rodnik hydroksyalkilowy, R₂ oznacza acetylowany rodnik hydroksyalkilowy, R₃ oznacza alkil. Stosowane dotychczas środki do barwienia włókien syntetycznych na kolory szary, czarny i granatowy nie są odporne na środowisko barwienia o wartości pH 7–9, ponieważ barwniki wchodzące w skład środków ulegają w środowisku barwienia częściowemu zniszczeniu, co w efekcie daje wybarwienia o niezamierzonym odcieniu, a nawet barwie. Wrażliwość stosowanych środków barwiących na zmianę wartości pH środowiska barwienia włókien syntetycznych, powoduje brak powtarzalności odcienia barwionych włókien w skali przemysłowej. Dodatkowym mankamentem dotychczas stosowanych środków barwiących jest brak zdolności krycia różnic strukturalnych włókna poliestrowego, powstających w wyniku teksturowania, a szczególnie w jednobarwnych ciemnych kolorach.

Celem wynalazku jest sporządzenie środków barwiących do barwienia włókien syntetycznych szczególnie włókien poliestrowych teksturowanych, w postaci proszku, pasty lub roztworu, odpornych na obojętne i zasadowe środowisko barwienia, odpornych na temperaturę kąpeli barwiącej 130°C, a w metodzie bezrozpuszczalnikowej odpornych na temperaturę do 230°C, dających jednolite zabarwienie na kolor szary, czarny lub granatowy o wysokich wartościach użytkowych.

Cel ten osiągnięto przez zmieszanie zdyspergowanych znanych barwników zawieszinowych w postaci wodnej pasty lub proszku lub płynu zawierających znane środki dyspergujące, zwilżające i wypełniające w celu wytworzenia środka według wynalazku zawierającego: 42–95 części wagowych co najmniej jednego barwnika zawieszinowego o wzorze ogólnym 2, w którym X oznacza grupę hydroksylową lub grupę alkoksylową umiejscowioną w dowolnym położeniu, najkorzystniej w pozycji para w pierścieniu fenyłowym i 58–5 części wagowych co najmniej jednego barwnika zawieszinowego o wzorze ogólnym 3, w którym X oznacza atom wodoru lub atom

chlorowca lub grupę nitrową, Y oznacza atom wodoru lub atom chlorowca lub grupę nitrową, Z oznacza atom wodoru lub atom chlorowca lub rodnik alkilowy lub acetylowaną grupę aminową, V oznacza atom wodoru, R₁ oznacza rodnik alkilowy lub rodnik hydroksyalkilowy, R₂ oznacza rodnik alkilowy lub rodnik hydroksyalkilowy lub rodnik cyjanoalkilowy albo X i Y oznaczają atomy chlorowca, Z oznacza acetylowaną grupę aminową, V oznacza rodnik alkoksylowy R₁ i R₂ oznacza acetylowany rodnik hydroksyalkilowy.

Środek barwiący według wynalazku jest odporny na wysokie temperatury i zmiany wartości pH od 7 do 9 środowiska barwienia włókien syntetycznych. Ponadto posiada zdolność krycia (jednolitego zabarwienia) różnic strukturalnych włókna poliestrowego poddanego teksturowaniu, co nie można było osiągnąć barwiąc znanymi dotychczas środkami barwiącymi, a czego również nie uzyskuje się barwiąc poszczególnymi składnikami środka. Barwiąc środkiem według wynalazku otrzymuje się krycie różnic strukturalnych włókna w stopniu 4–5, natomiast barwiąc oddzielnie poszczególnymi barwnikami wchodzącymi w skład środka otrzymuje się krycie w stopniu 2–3, przy czym pełne, całkowite krycie (brak różnic barwy) – ocenione jest stopniem 5. Środkiem barwiącym według wynalazku barwi się włókna poliestrowe na kolor szary, czarny lub granatowy znaną metodą kąpielową w temperaturze 98–130°C, lub metodą napawania, suszenia i dogrzewania w temperaturze 180–220°C.

Barwiąc środkiem według wynalazku otrzymuje się wybarwienia o ściśle powtarzalnych odcieniach i wysokich odpornościach użytkowych, zwłaszcza na światło 7°, na pranie 5°, na pot 5°, na czyszczenie chemiczne 5°, na tarcie 4–5° oraz na działanie termiczne (prasowanie, plisowanie, stabilizacja) 5°. Powyżej podane wysokie odporności użytkowe wybarwień uzyskane z zastosowaniem środka według wynalazku są efektem nieoczekiwanym, który nie wynika z właściwości komponentów środka, bowiem wartości użytkowe wybarwień otrzymanych przez zabarwienie włókien poliestrowych indywidualnie barwnikami o wzorach ogólnych 2 i 3, których podstawniki zostały omówione powyżej, posiadają trwałości niższe np. na światło o 2°, a w przypadku innych trwałości 1–2°.

Poniżej podano przykłady sporządzenia środka według wynalazku.

Przykład I. 5,5 części wagowych technicznego 2-(p-hydroksybenzeno)-4,8-dwuamino-1,5-dwuhydroksyantrachinonu i 4,5 części wagowych 2-(p-metoksybenzeno)-4,8-dwuamino-1,5-dwuhydroksyantrachinonu w postaci wodnych past pofiltracyjnych, przeliczonych na suchą substancję, 14 części wagowych wody, 3 części wagowe soli sodowej kwasów ligninosulfonowych otrzymanych z ługów posulfitowych (np. Algon-4S, Dekol), 1 część wagową soli sodowej kwasu metanodwunaftalenodwusulfonowego (np. Dyspergator NNO), 2 części glikolu etylenowego miesza się razem, rozciera i dokładnie rozdrabnia w odpowiednich urządzeniach mielących. Większe cząstki barwnika oddziela się przez wirowanie lub filtrację. Stałą wartość stężenia barwnika w zawieszynie reguluje się przez dodatek wody i dokładnie homogenizuje.

W taki sam sposób przygotowuje się kolejno zawiesiny technicznego 2-chloro-4-nitro-2'-metylo-4'-(N,N-dwuhydroksyetylo)-amino-1,1'-azobenzenu i technicznego 2,6-dwuchloro-4-nitro-4'-N(β-cyjanoetylo)-N(β-acetylohydroksyetylo)-amino-1,1'-azobenzenu.

Następnie wprowadza się do mieszalnika i dokładnie homogenizuje się 81 części wagowych zdyspergowanego produktu zawierającego 55% wagowych 2-(p-hydroksybenzeno)-4,8-dwuamino-1,5-dwuhydroksyantrachinonu i 45% wagowych 2-(p-metoksybenzeno)-4,8-dwuamino-1,5-dwuhydroksyantrachinonu, 13 części wagowych zdyspergowanego 2-chloro-4-nitro-2'-metylo-4'-(N,N-dwuhydroksyetylo)-amino-1,1'-azobenzenu, 6 części wagowych 2,6-dwuchloro-4-nitro-4'-N(β-cyjanoetylo)-N(β-acetylohydroksyetylo)-amino-1,1'-azobenzenu.

Otrzymany środek barwiący jest cieczą w której ogólne stężenie substancji barwiących wyrównuje się dodatkiem wody i dokładnie homogenizuje. Środkiem barwi się włókno poliestrowe na kolor granatowy z odcieniem czerwonym.

Używając natomiast 90 części wagowych zdyspergowanego produktu zawierającego 55% wagowych 2-(p-hydroksybenzeno)-4,8-dwuamino-1,5-dwuhydroksyantrachinonu i 45% wagowych 2-(p-metoksybenzeno)-4,8-dwuamino-1,5-dwuhydroksyantrachinonu oraz 10 części wagowych zdyspergowanego 2-chloro-4-nitro-4'-N(β-cyjanoetylo)-N(β-acetylohydroksyetylo)-amino-1,1'-azobenzenu otrzymuje się środek barwiący, ciekły dający wybarwienia w kolorze granatowym o odcieniu zielonkawym.

Mieszając w podany wyżej sposób: 70 części wagowych zdyspergowanego produktu zawierającego 55% wagowych 2-(p-hydroksybenzeno)-4,8-dwuamino-1,5-dwuhydroksyantrachinonu i 45% wagowych 2-(p-metoksybenzeno)-4,8-dwuamino-1,5-dwuhydroksyantrachinonu z 30 częściami wagowymi 2,6-dwuchloro-4-nitro-4'-N(β-cyjanoetylo)-N(β-acetylohydroksyetylo)-amino-1,1'-azobenzenu otrzymuje się środek barwiący, ciekły dający wybarwienia w kolorze oliwkowym.

Przykład II. 10 części wagowych produktu technicznego zawierającego 55% wagowych 2-(p-hydroksybenzeno)-4,8-dwuamino-1,5-dwuhydroksyantrachinonu i 45% wagowych 2-(p-metoksybenzeno)-4,8-dwuami-

no-1,5-dwuhydroksyantrachinonu w postaci wodnej pasty pofiltracyjnej przeliczonych na suchą substancję, 28 części wagowych wody, 0,5 części wagowych soli sodowej kwasu butylonaftalenosulfonowego (np. Nekalina S), 15,8 części wagowych soli sodowej kwasu metanodwunaftalenodwusulfonowego (np. Dyspergator NNO) 1,7 części wagowych produktu kondensacji mieszaniny meta- i parakrezolu, formaldehydu i soli sodowej kwasu 2-hydroksynaftaleno-6-sulfonowego (np. Dyspergator S-65), miesza się i dokładnie rozdrabnia w odpowiednich do tego celu urządzeniach. W razie potrzeby większe cząstki barwnika oddziela się przez wirowanie. Otrzymaną masę suszy się gorącym powietrzem. Stałą wartość stężenia substancji barwiącej reguluje się ewentualnym dodatkiem środka dyspergującego i dokładnie miesza.

W ten sam sposób przygotowuje się zdyspergowane barwniki z technicznego 2,6-dwuchloro-4-nitro-4'-N(β-cyanoetylo)-N(β-acetylohydroksyetylo)-amino-1,1'-azobenzenu i z technicznego 2-chloro-4-nitro-4'-N(β-cyanoetylo)-N(β-acetylohydroksyetylo)-amino-1,1'-azobenzenu. Następnie do mieszalnika wprowadza się 61,5 części wagowych zdyspergowanego produktu zawierającego 55% wagowych 2-(p-hydroksybenzeno)-4,8-dwuamino-1,5-dwuhydroksyantrachinonu i 45% wagowych 2-(p-metoksybenzeno)-4,8-dwuamino-1,5-dwuhydroksyantrachinonu, 16,4 części wagowych zdyspergowanego 2,6-dwuchloro-4-nitro-4'-N(β-cyanoetylo)-N(β-acetylohydroksyetylo)-amino-1,1'-azobenzenu oraz 22,1 części wagowych zdyspergowanego 2-chloro-4-nitro-4'-N(β-cyanoetylo)-N(β-acetylohydroksyetylo)-amino-1,1'-azobenzenu i dokładnie miesza. Otrzymany środek jest proszkiem, w którym stężenie substancji barwiących można w razie potrzeby regulować dodatkiem środka dyspergującego i dokładnie wymieszać. Uzyskany środek daje na włóknie poliestrowym powtarzalne wybarwienia w kolorze szarym lub czarnym w zależności od użytego stężenia barwnika w procesie barwienia.

Przykład III. 10 części wagowych produktu technicznego zawierającego 55% wagowych 2-(p-hydroksybenzeno)-4,8-dwuamino-1,5-dwuhydroksyantrachinonu i 45% wagowych 2-(p-metoksybenzeno)-4,8-dwuamino-1,5-dwuhydroksyantrachinonu w postaci wodnej pasty pofiltracyjnej przeliczonych na suchą substancję, 28,6 części wagowych wody, 17,5 części wagowych soli sodowej kwasu metanodwunaftalenodwusulfonowego (np. Dyspergator NNO), miesza się, rozciera i dokładnie rozdrabnia w odpowiednich urządzeniach. W razie potrzeby większe cząstki barwnika oddziela się przez wirowanie. Stałą wartość stężenia substancji barwiącej reguluje się przez dodatek wody i dokładnie homogenizuje.

W wyżej podany sposób przygotowuje się dyspersję technicznego 2-chloro-4-nitro-4'-N(β-cyanoetylo)-N(β-acetylohydroksyetylo)-amino-1,1'-azobenzenu.

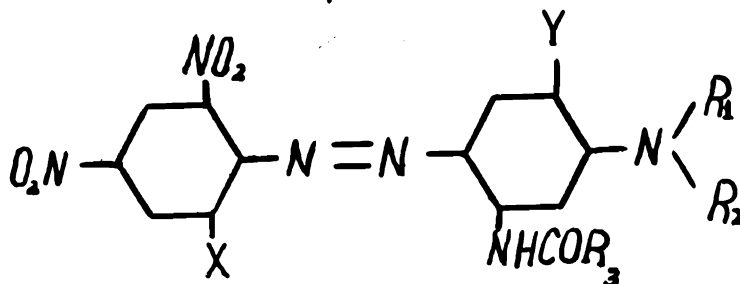
Do mieszalnika wprowadza się 75 części wagowych pierwszego oraz 25 części wagowych drugiego z wymienionych powyżej produktów i dokładnie miesza. Otrzymany środek jest pastą, w której ogólne stężenie substancji barwiących reguluje się w razie potrzeby dodatkiem wody i dokładnie homogenizuje. Środek zabarwia włókna syntetyczne w kolorze szarym z odcieniem niebieskawym.

Otrzymany środek barwiący według wynalazku charakteryzuje się dobrymi właściwościami technologicznymi, szczególnie nieoczekiwanie dobrą stabilnością w środowisku wodnym oraz trwałością dyspersji.

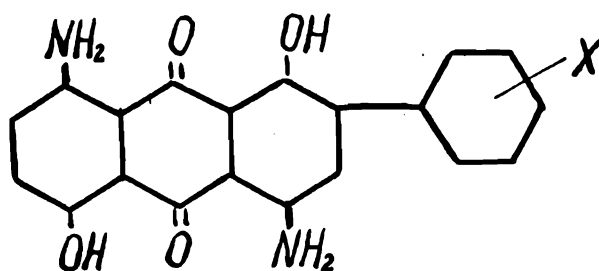
Barwiąc środkami barwiącymi według wynalazku, podanymi w powyższych przykładach, otrzymuje się wybarwienia o ściśle powtarzalnych odcieniach, równym kryciu i wysokich trwałościach użytkowych: na światło 7°, na pranie 5°, na pot 5°, na tarcie 4–5°, na czyszczenie chemiczne 5°, na działanie termiczne 5°.

Zastrzeżenie patentowe

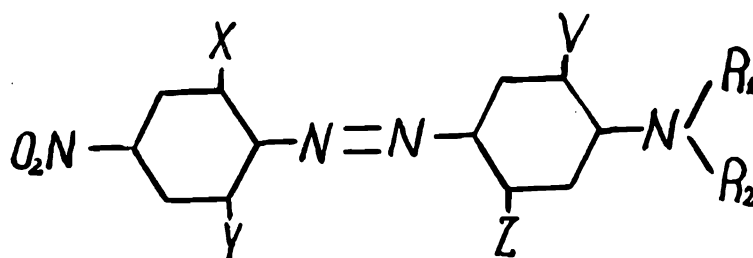
Środek barwiący do barwienia włókien syntetycznych na kolor szary, lub granatowy lub czarny zawierający znane barwniki zawieszinowe, środki dyspergujące, zwilżające, wypełniające, znamieny tym, że zawiera co najmniej jeden barwnik zawieszinowy o wzorze ogólnym 2, w którym X oznacza grupę hydroksylową lub grupę alkoksylową umiejscowioną w dowolnym położeniu najkorzystniej w pozycji para w pierścieniu fenyłowym i co najmniej jeden barwnik zawieszinowy o wzorze ogólnym 3, w którym X oznacza atom wodoru lub atom chlorowca lub grupę nitrową, Y oznacza atom wodoru lub atom chlorowca lub grupę nitrową, Z oznacza atom wodoru lub atom chlorowca lub rodnik alkilowy lub acetylowaną grupę aminową, V oznacza atom wodoru, R₁ oznacza rodnik alkilowy lub rodnik hydroksyalkilowy, R₂ oznacza rodnik alkilowy lub rodnik hydroksyalkilowy lub rodnik cyjanoalkilowy albo X i Y oznacza atomy chlorowca, Z oznacza acetylowaną grupę aminową, V oznacza rodnik alkoksylowy, R₁ i R₂ oznacza acetylowany rodnik hydroksyalkilowy, przy czym stosunek wagowy użytych barwników o wzorze ogólnym 2 i 3, których podstawniki mają wyżej podane znaczenie wynosi 42–95 : 58–5.



Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3