



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 29.07.74 (P. 173105)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 27.03.76

Opis patentowy opublikowano: 15.05.1978

MKP D06p 1/18

Int. Cl.² D06P 1/18

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Wiesław Urbanowicz, Tadeusz Żyźniewski, Józef Mielicki, Janina Szware

Uprawniony z patentu: Instytut Włókiennictwa, Łódź (Polska)

**Sposób barwienia wyrobów włókienniczych
z włókien poliestrowych i ich mieszanek
z naturalnymi i sztucznymi włóknami celulozowymi**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób barwienia wyrobów włókienniczych z włókien poliestrowych i ich mieszanek z naturalnymi i sztucznymi włóknami celulozowymi.

Stwierdzono, że doskonale wybarwienie uzyskuje się na metrażowych wyrobach włókienniczych z włókien poliestrowych oraz z ich mieszanek z innymi włóknami, a przede wszystkim z bawełną i sztucznymi włóknami celulozowymi, jeśli jako barwnik stosuje się nierozpuszczalny w wodzie nowy barwnik niejonowy, azowy rozpuszczalny w mniejszym lub większym stopniu w organicznych rozpuszczalnikach, a zwłaszcza w hydrofobowych rozpuszczalnikach, takich jak chlorowcowęgłowodory alifatyczne i aromatyczne.

Cechą charakterystyczną sposobu barwienia według wynalazku jest zastosowanie barwników zawierających w ich cząsteczce estryfikowanej grupy N — karboksymetylowej N-CH₂COOR.

Barwienie tego rodzaju barwnikami było dotychczas nieznanne, ze względu na nową budowę barwnika o wzorze 1. We wzorze tym A — oznacza resztę aromatyczną, pochodną benzenu, naftalenu, dwufenyloaminy, azobenzenu lub resztę heterocykliczną, które to reszty nie zawierają grup kwasowych — sulfonowych, mogą jednak zawierać różne podstawniki, jak — NO₂, — OAlkil, OH, Cl, Br, CN, Alkil, COOAlkil, NHCOAlkil, B — oznacza resztę aromatyczną pochodną benzenu lub naftalenu, również nie zawierającą wolnych grup sulfonowych, mogącą jed-

2

nak zawierać inne podstawniki jak — Cl, CH₃, C₂H₅, OCH₃, OC₂H₅OH, NH-COalkil, NH-Alkil; R — oznacza alkil o 1—16 atomach węgla, cykloalkil o 5—6 atomach węgla lub aryloalkil na przykład grupę benzyłową; R₁ — oznacza alkil o 1—4 atomach węgla, mogący zawierać podstawniki: OH, NC, Cl, OR, OCOR, COOR, fenyl.

Do barwienia sposobem według wynalazku stosuje się również barwniki otrzymane przez sprzęganie zdwuazowanych amin o wzorze A-NH₂, w których A posiada oznaczenia podane we wzorze 1, ze składnikami biernymi o wzorze B-N-(R)-CH₂COOR, w którym B, R i R₁ mają oznaczenia podane przy wzorze 1, lub otrzymane przez estryfikowanie grup karboksylowych w barwnikach o wzorze 2. We wzorze 2 — A, B i R₁ posiadają oznaczenia wymienione we wzorze 1.

Sposób barwienia wyrobów włókienniczych z włókien poliestrowych i ich mieszanek z włóknami celulozowymi według wynalazku polega na tym, że stosuje się barwniki rozpuszczone w organicznych rozpuszczalnikach z grupy chlorowcowęgłowodorów aromatycznych lub alifatycznych, przy czym rozpuszcza się barwniki pojedyncze lub ich mieszaniny w organicznym rozpuszczalniku w temperaturze od 10°C do temperatury jego wrzenia, lub w mieszaninie dwu lub więcej organicznych rozpuszczalników.

Barwienie sposobem według wynalazku przeprowadza się w sposób następujący: nowe barwniki nanoszone są sposobem ciągłym metodą cieplnego

utrwalania, według którego przeznaczony do barwienia metrażowy wyrób włókienniczy na przykład tkaninę lub dzianinę napawa się roztworem barwnika w organicznym rozpuszczalniku w temperaturze nie wyższej od temperatury wrzenia rozpuszczalnika, a następnie wyżyma się tak, aby napawany wyrób zatrzymał roztwór barwiący w ilości 40—140% jego ciężaru początkowego.

W celu utrwalenia barwnika najpierw usuwa się organiczny rozpuszczalnik z wyrobu włókienniczego przez nadmuchiwanie ciepłym powietrzem względnie przez napromieniowanie ciepła z promienników podczerwieni w temperaturze nieprzekraczającej temperatury rozkładu rozpuszczalnika, a następnie barwnik utrwała się w suchym wyrobie włókienniczym przez kontaktowe ogrzewanie na metalowych bębnach lub w strumieniu gorącego powietrza, względnie przegrzanej pary wodnej w temperaturze 180—210°C.

Szczególnie korzystny jest wspomniany sposób cieplnego utrwalania do barwienia tkanin i dzianin z przedz poliestrowych gładkich lub teksturowanych oraz z przedz mieszanych poliestrowo-celulozowych.

Wybarwienia otrzymane w sposobie według wynalazku na wyrobach włókienniczych zawierających włókna poliestrowe poddaje się dalszej obróbce polegającej na traktowaniu czystym organicznym rozpuszczalnikiem lub jego wodną emulsją zawierającą środek powierzchniowo czynny.

Niżej podane przykłady wyjaśniają sposób według wynalazku. W przykładach części oznaczają części wagowe, o ile nie podano inaczej, procenty oznaczają procenty wagowe, a temperatury są podane w stopniach Celsjusza.

Przykład 1. W 400 częściach trójchloroetyleny rozpuszcza się 25 części barwnika o wzorze 1, w którym A stanowi pochodną m-nitroaniliny, B jest resztą estru dwubutylowego kwasu anilino N N-dwuocowego, R — stanowi rodnik butylowy oraz R₁ jest rodnikiem butylowym. Roztworem tego barwnika napawa się tkaninę z włókien politereftalano etylenowych w temperaturze 20°C, a następnie wyżyma tkaninę pozostawiając naniesiony roztwór barwnika w ilości 100% początkowego ciężaru wyrobu. Następnie odparowuje się z tkaniny trójchloroetylen działaniem strumienia ciepłego powietrza oraz poddaje się cieplnemu dogrzewaniu w ciągu 1 minuty w temperaturze 200°. Po tych operacjach tkaninę płucze się w trójchloroetylenie ogrzanym do temperatury 50° zawierającym od 4% epichlorohydryny, paruje przy pomocy pary wodnej i suszy w temperaturze 120°.

Przykład II. Dzianinę z teksturowanej przedz politereftalano-etylenowej przepłukuje się czterochloroetylenem w celu usunięcia olejowej preparacji, a następnie usuwa się z niej rozpuszczalnik przez jego odparowanie w temperaturze 125°. Tak oczyszczoną dzianinę napawa się w temperaturze 20° barwnikiem o wzorze 2, rozpuszczonym w czterochloroetylenie w ilości 5 części barwnika na 1000 części rozpuszczalnika a następnie wyżyma roztwór barwiący do 110% początkowego ciężaru wyrobu. Barwnik o wzorze 2 stanowi pochodną 2-cyjano-4-nitroaniliny, w którym B jest resztą estru heksylowego kwasu N-betacyjancetylo-anilino-N-octowego, którą

utrwała się we włóknach po usunięciu czterochloroetyleny promieniowaniem w podczerwieni w temperaturze 125° przez dogrzewanie dzianiny w czasie 0,5 minuty na metalowych bębnach ogrzanych do temperatury 190°. Wybarwioną dzianinę płucze się w czterochloroetylenie w temperaturze 25° i suszy się.

Przykład III. 50 części barwnika o wzorze 1, w którym A stanowi pochodną 3-amino-5-nitrobenzo-2,1 izotiazolu, a B — zawiera resztę estru oktylowego kwasu alfa-naftyloanilino-N-octowego rozpuszcza się w 1000 części czterochloroetyleny i barwi tkaninę poliestrowo bawełnianą metodą cieplnego utrwalania jak w przykładzie I, po uprzednim odwoskowaniu bawełny w stabilizowanym trójchloroetylenie ogrzanym do temperatury 87°.

Przykład IV. Tkaninę z nieklejonych włókien politereftalano etylenowych zmieszanych ze sztucznymi włóknami celulozowymi — odfuszczoneą w czterochloroetylenie w temperaturze 20° napawa się barwnikiem otrzymanym przez dwuazowanie 2-chloro-4-nitroaniliny lub jednej z przedstawionych w tabeli (po zastrzeżeniach patentowych) aminy A-NH₂ sprzęganej z różnymi składnikami biernymi B-N (R₁) CH₂COOR, których przykłady zamieszczono w tabeli, rozpuszczonym w trójchloroetylenie w ilości zapewniającej 2% stężenia barwnika. Rozpuszczalnikowy roztwór barwnika odżyma się z tkaniny, tak aby wyrób zatrzymał ciecz barwiącą w 90% jego ciężaru początkowego. Po odparowaniu rozpuszczalnika w temperaturze 120° barwnik w tkaninie utrwała się cieplnie w ciągu 1 minuty w temperaturze 210° działaniem gorącego powietrza lub przegrzanej pary wodnej. Resztę nieutrwalonego barwnika usuwa się z tkaniny płukaniem w organicznym rozpuszczalniku według sposobu podanego w przykładzie I, względnie wyrób włókienniczy płucze się w trójchloroetylenie z dodatkiem 3% wody oraz 1:2% środka powierzchniowo czynnego na przykład dodecylobenzenosulfonian sodowy zmieszany z adduktem tlenku etylenu i nonylofenolu w ilości 1:1.

Przykład V. 1 część barwnika otrzymanego przez sprzęganie dwuazowej m-nitroaniliny z wolnym kwasem anilino-N N-dwuocowym i ogrzewanie z n-butanolem i toluenem rozpuszcza się w 18 częściach czterochloroetyleny i napawa dzianinę z jedwabiu politereftalano etylenowego, a następnie odżyma i cieplnie utrwała barwnik na wyrobie według sposobu podanego w przykładzie wykonania II.

Przykład VI. 2 części barwnika otrzymanego przez sprzęganie dwuazowanej 2-cyjano-4-nitroaniliny z wolnym kwasem N-betacyjanoetyleno-anilino-N-octowym i traktowania otrzymanego związku n-heksanelem, chlorkiem tionylu i wodnym roztworem amoniaku rozpuszcza się w 45 częściach trójchloroetyleny ogrzanego do jego temperatury wrzenia i barwi wyrób włókienniczy według sposobu podanego w przykładzie wykonania I.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób barwienia wyrobów włókienniczych z włókien poliestrowych i ich mieszanek z naturalnymi i sztucznymi włóknami celulozowymi, **znamienny tym, że stosuje się barwnik azowy, niejono-**

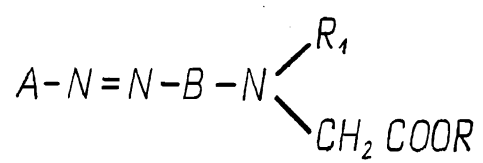
wy, nierozpuszczalny w wodzie, o wzorze 1, w którym A oznacza resztę aromatyczną, pochodną benzenu, naftalenu, dwufenyloaminy, azobenzenu lub resztę heterocykliczną, które to reszty nie zawierają grup kwasowych-sulfonowych lecz różne podstawniki, jak $-\text{NO}_2$, $-\text{OAlkil}$, OH , Cl , Br , Alkil , COOAlkil , NHCOAlkil , B — oznacza resztę aromatyczną pochodną benzenu lub naftalenu, również nie zawierającą wolnych grup kwasowych-sulfonowych lecz podstawniki takie jak $-\text{Cl}$, CH_3 , C_2H_5 , OCH_3 , OC_2H_5 , OH , NHCOAlkil , NHAlkil , R — oznacza al-

kil o 1—16 atomach węgla, cykloalkil o 5—6 atomach węgla lub aryloalkil, a R_1 — oznacza alkil 1—4 atomach węgla, mogący zawierać podstawniki takie jak $-\text{OH}$, CN , Cl , OR , OCOR , COOR , fenyl.

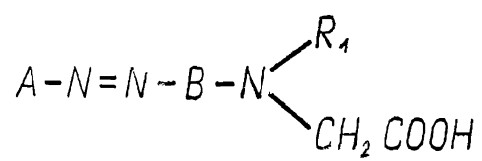
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się barwnik o wzorze 1, w którym R oznacza atom wodoru.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że barwnik według wzoru 1 stosuje się w postaci rozpuszczonej w rozpuszczalnikach organicznych, w roztworze o dużym stężeniu.

Nr	Amina A-NH ₂	Składnik bierny B-N $\begin{matrix} \text{R}_1 \\ \text{CH}_2\text{COOR} \end{matrix}$			Barwa
		reszta B	rodnik R ₁	rodnik R	
5	2-chloroanilina	3-hydroksyfenyl	$\text{CH}_2\text{COOC}_{17}\text{H}_{25}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	żółta
6	2,5-dwuchloroanilina	3-metylofenyl	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	C_6H_{13}	żółta
7	3-chloroanilina	3-acetyloaminofenyl	$\text{CH}_2\text{COOC}_{16}\text{H}_{33}$	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}$	oranż
8	4-chloroanilina	3-chlorofenyl	C_2H_5	C_4H_9	żółta
9	2,4,5-trójkchloroanilina	3-metoksyfenyl	$\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	CH_3	żółta
10	p-nitroanilina	fenyl	$\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	C_2H_5	oranż
11	4-acetyloaminoanilina	fenyl	$\text{CH}_2\text{COOC}_6\text{H}_{13}$	C_6H_{13}	żółta
12	2-nitroanilina	3-chlorofenyl	$\text{CH}_2\text{COOC}_4\text{H}_9$	C_4H_9	oranż
13	Ester butylowy 4-karboksy-aniliny	3-metylofenyl	$\text{CH}_2\text{COOC}_{12}\text{H}_{25}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	żółta
14	2-metoksy-4-nitroanilina	3-acetyloaminofenyl	$\text{C}_2\text{H}_4\text{CN}$	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}$	szkarłat
15	2-metoksy-5-nitroanilina	3-metoksyfenyl	$\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	CH_3	oranż
16	2-metylo-5-nitroanilina	1-naftyl	H	C_2H_5	czerwień
17	2-nitro-4-metoksyanilina	2,5-dwumetoksyfenyl	$\text{CH}_2\text{COOC}_6\text{H}_{13}$	C_6H_{13}	bordo
18	2-metylo-4-nitroanilina	2-metoksy-5-metylofenyl	$\text{CH}_2\text{COOC}_8\text{H}_{17}$	C_8H_{17}	rubin
19	2-chloro-4-nitroanilina	2-metoksy-5-acetyloaminofenyl	$\text{CH}_2\text{COOC}_{12}\text{H}_{25}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	fiolet
20	2,4-dwunitroanilina	fenyl	C_2H_5	C_6H_{13}	rubin
21	2-cyjano-4-nitroanilina	1-naftyl	$\text{CH}_2\text{COOC}_8\text{H}_{17}$	C_8H_{17}	fiolet
22	2,4-dwunitro-6-bromoanilina	2-etoksy-5-acetyloaminofenyl	$\text{CH}_2\text{COOC}_{12}\text{H}_{25}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	blekit
23	2-amino-6-etoksybenzotiazol	3-metylofenyl	C_4H_9	C_4H_9	czerwień
24	3-amino-5-nitro-7-bromo-benzo-1,2-izotiazol	1-naftyl	$\text{CH}_2\text{COOC}_8\text{H}_{17}$	C_6H_{13}	zieleń
25	p-aminoazobenzen	3-chlorofenyl	$\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	C_6H_{13}	szkarłat
26	p-amino-dwufenyloamina	3-hydroksyfenyl	C_2H_5	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	czerwień



Wzór 1



Wzór 2