

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWAURZĄD  
PATENTOWY  
PRL

## OPIS PATENTOWY

63775

Patent dodatkowy  
do patentu \_\_\_\_\_

Kl. 8 m, 7

Zgłoszono: 10.V.1967 (P 120 475)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

MKP D 06 p, 3/66

Opublikowano: 20.XI.1971

UKD

Współtwórcy wynalazku: Andrzej Wawrzyniak, Edward Kubicki

Właściciel patentu: Politechnika Łódzka, Łódź (Polska)

## Sposób barwienia lub drukowania włókien celulozowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób barwienia lub drukowania wyrobów z włókien celulozowych przy zastosowaniu związków formazyliowych o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym  $Ar_1$  oznacza aromatyczny pierścień benzenowy lub naftalenowy, posiadający w położeniu orto do wiązania azowego grupę OH oraz w dowolnych położeniach grupy  $SO_3H$  i dalsze podstawniki takie jak atom chloru lub grupę nitrową,  $Ar_2$  oznacza pierścień benzenowy posiadający w dowolnym położeniu podstawnik X oznaczający grupę  $SO_2NH_2$ ,  $SO_2NHR$  lub  $SO_2NHAr$  przy czym R oznacza rodnik alkilowy o 1—5 atomach węgla, Ar oznacza rodnik fenyłowy, n oznacza liczbę 1 lub 2, Y oznacza atom wodoru lub resztę fenyłową.

Dotychczas znany sposób barwienia lub drukowania wyrobów z włókien celulozowych polega na zastosowaniu barwników reaktywnych posiadających w cząsteczce wbudowany układ reaktywny zdolny do reakcji chemicznej z grupami hydroksylowymi włókna celulozowego. Znany jest także sposób stosowania do barwienia lub drukowania obojętnych wobec włókna celulozowego barwników azowych, antrachinonowych, ftalocyjaninowych lub azowych metalokompleksowych typu 1:2 w obecności wielofunkcyjnej substancji posiadającej wolne układy reaktywne. Utrwalanie takich barwników na włóknie celulozowym dokonywane jest w procesie termicznej obróbki w parowaniu lub dogrzewaniu.

Stwierdzono, że trwałe wybarwienia lub zadrukowania wyrobów z włókien celulozowych naturalnych i regenerowanych otrzymuje się według wynalazku przez

2

zastosowanie związków formazyliowych posiadających w cząsteczce układy lakotwórcze o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenia oraz barwników formazyliowych metalokompleksowych typu 1:2 z metalami o liczbie koordynacyjnej 6.

W sposobie według wynalazku stosuje się do barwienia lub drukowania związków formazyliowych z wolnym układem lakotwórczym w obecności soli metali oraz substancji posiadających wolne układy reaktywne. Wytwarzanie na włóknie barwnych kompleksów metalicznych oraz trwałe powiązanie ich z włóknom celulozowym za pośrednictwem substancji z układami reaktywnymi odbywa się w jednym zabiegu technologicznym w procesie parowania lub dogrzewania.

Barwienie lub drukowanie wyrobów z włókien celulozowych związkami formazyliowymi z wolnym układem lakotwórczym lub ich kompleksami metalicznymi dokonuje się w następujący sposób.

Stosując związki formazyliowe o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, do kąpieli barwiącej lub pasty drukarskiej dodaje się wielofunkcyjną substancję posiadającą wolne układy reaktywne jak 1,3,5-trójakrylilosześciohydro-s-trójjazynę, wodorowęglany sodowe lub potasowe oraz sole metalu, jak chlorek, azotan- lub siarczan kobaltawy względnie chromosalicylan sodowy, potasowy lub sodowo potasowy.

Reakcja wytwarzania barwnego kompleksu metalicznego na włóknie oraz trwałe jego powiązanie z grupami hydroksylowymi celulozy poprzez ugrupowania

układu reaktywnego zachodzi w procesie obojętnego parowania w temperaturze 105°C w czasie 15 minut lub procesie dogrzewania w temperaturze 140°C w czasie 5 minut.

W celu wstępnego wytworzenia barwnika formazyłowego metalokompleksowego typu 1:2, należy przeprowadzić reakcję metalizowania, działając na związek o wzorze ogólnym I w wodnym środowisku zasadowym, najkorzystniej amoniakalnym, wodnymi roztworami soli metali łatwo oddającymi atom metalu jak chlorek-, azotan- lub siarczan kobaltawy względnie chromosalicylan sodowy, potasowy lub sodowopotasowy. Otrzymane produkty przedstawiają sobą barwniki formazyłowe metalokompleksowe typ 1:2.

Używając do barwienia lub drukowania tak przygotowane barwniki formazyłowe metalokompleksowe, do kąpieli barwiącej lub pasty drukarskiej dodaje się wielofunkcyjną substancję posiadającą wolne układy reaktywne oraz wodorowęglany sodowe lub potasowe. Wybarwiony lub zadrukowany wyrób z włókien celulozowych poddaje się suszeniu a następnie procesowi parowania lub dogrzewania. W wyniku tak przeprowadzonej obróbki termicznej uzyskuje się trwałe powiązanie metalokompleksowych barwników formazyłowych z włóknem celulozowym za pośrednictwem substancji, która posiadała wolne układy reaktywne.

Przy zastosowaniu do barwienia związków formazyłowych o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku posiadających wolne układy lakotwórcze obok wielofunkcyjnej substancji posiadającej wolne układy reaktywne po utrwaleniu ich na włóknie w procesie termicznej obróbki poddaje się je procesowi następczego metalizowania w wodnym środowisku zasadowym działaniem soli metali.

Poza wymienionymi wyżej składnikami do kąpieli barwiącej dodaje się wodorowęglany lub węglany alkaliczne. Po wstępnym wysuszeniu napojonej tkaniny poddaje się ją termicznej obróbce w parowniku lub dogrzewaczu, a następnie utrwalony na włóknie związek formazyłowy wprowadza się do kąpieli zawierającej sól metalu, jak chlorek-, azotan- lub siarczan kobaltawy albo chromosalicylan sodowy, potasowy lub sodowopotasowy. Proces metalizowania przeprowadza się w temperaturze 90°C w czasie 30 minut. Zachodzi wówczas reakcja wytworzenia barwnych kompleksów związków formazyłowych połączonych uprzednio z włóknem.

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 kąpieli barwiących mieszanin dwu- lub więcej metalokompleksowych barwników formazyłowych typu 1:2 albo przez użycie w jednoczesnym lub następczym procesie, przy zastosowaniu niemetalizowanych związków formazyłowych mieszanin soli metali w różnych stosunkach ilościowych.

Sposób według wynalazku pozwala osiągnąć wysoki stopień przereagowania barwnika formazyłowego 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 bliżej wyjaśniają istotę wynalazku nie ograniczając jego zakresu. W poniższych przykładach części wagowe oznaczają gramy, części objętościowe mililitry.

**Przykład I.** W celu otrzymania kąpieli do barwienia ciągłego miesza się 20 części wagowych związku formazyłowego otrzymanego przez sprzęganie zdwuazowanego kwasu 2-aminofenolo-6-nitro-4-sulfonowego z 4-sulfonamidofenylohydrazonem aldehydu mrówkowego, 20 części wagowych 1,3,5-trójakrylosześciohydro-s-tró-jazy, 100 części wagowych mocznika, 10 części wagowych soli sodowej kwasu 3-nitrobenzenosulfonowego rozpuszcza się w 680 częściach wagowych gorącej wody.

Po dokładnym rozpuszczeniu dodaje się roztwór 6,3 części wagowych chlorku kobaltawego w 95 częściach objętościowych wody oraz 30 części wagowych wodorowęglanu sodowego. Następnie dodaje się 40 części wagowych 2%-owego zagęszczenia alginowego i tak przygotowaną kąpielą dwukrotnie napawa się tkaninę w temperaturze 50°C stosując po każdym napojeniu odżęcie. Tkaninę poddaje się suszeniu w temperaturze 60°C i poddaje procesowi obojętnego parowania w temperaturze 105°C w czasie 15 minut. Tak utrwalone wybarwienia płucze się w zimnej wodzie, pierze, ponownie płucze i suszy.

**Przykład II.** Do sporządzenia kąpieli barwiącej stosuje się mieszaninę 20 części wagowych związku formazyłowego otrzymanego przez sprzęganie zdwuazowanego kwasu 2-aminofenolo-4-chloro-6-sulfonowego z 4-sulfonfenyloamidofenylohydrazonem aldehydu mrówkowego, 20 części wagowych 1,3,5-trójakrylosześciohydro-s-tró-jazy, 200 części wagowych mocznika, 10 części wagowych soli sodowej kwasu 3-nitrobenzenosulfonowego i 580 części wagowych gorącej wody. Do tak przygotowanego roztworu dodaje się roztwór 6,3 części wagowych chlorku kobaltawego w 95 częściach objętościowych wody oraz 30 części wagowych wodorowęglanu sodowego. Następnie dodaje się 40 części wagowych 2%-owego zagęszczenia alginowego i tak przygotowaną kąpielą napawa się dwukrotnie tkaninę z włókna celulozowego w temperaturze 50°C stosując po każdym napojeniu odżęcie. Tkaninę poddaje się następnie suszeniu w temperaturze 60°C i dogrzewaniu w temperaturze 140°C w czasie 5 minut. Tak utrwalone wybarwienia płucze się w zimnej wodzie, pierze, ponownie płucze i suszy.

**Przykład III.** W celu sporządzenia pasty drukarskiej miesza się 20 części wagowych związku formazyłowego otrzymanego przez sprzęganie kwasu 1,2-dwuzooksynaftaleno-6-nitro-4-sulfonowego z 4-sulfonpropyloamidofenylohydrazonem aldehydu mrówkowego, 20 części wagowych 1,3,5-trójakrylosześciohydro-s-tró-jazy, 100 części wagowych mocznika, 10,0 części wagowych soli sodowej kwasu 3-nitrobenzenosulfonowego rozpuszcza się w 100 częściach wagowych gorącej wody, dodaje 540 części wagowych 4%-owego zagęszczenia alginowego i po dobrym mieszanii dodaje się 100 części wagowych wodnego roztworu chromosalicylanu sodowego zawierającego 3% chromu oraz 30 części wagowych wodorowęglanu potasowego.

Tak przygotowaną pastą drukarską zadrukowuje się metodą druku filmowego tkaniny z włókien celulozowych po czym poddaje się je suszeniu w temperaturze 60°C i obojętnemu parowaniu w temperaturze 105°C w czasie 15 minut. Utrwalone wydruki poddaje się płukaniu w zimnej wodzie, a następnie w zasadowej kąpieli piorącej, ponownie płukaniu w wodzie gorącej oraz suszeniu.

Przykład IV. W celu sporządzenia pasty drukarskiej miesza się 20 części wagowych związku formazylo-  
wego otrzymanego przez sprzęganie zdwuazowanego  
kwasu 2-aminofenolo-4-chloro-6-sulfonowego z 4-sulfon-  
amidofenylohydrazonem aldehydu benzoowego, 20  
części wagowych 1,3,5-trójakrylilosześciohydro-s-trójazyny, 100 części wagowych mocznika, 10 części wagowych  
soli sodowej kwasu 3-nitrobenzenosulfonowego rozpu-  
szcza się w 100 częściach wagowych gorącej wody, do-  
daje 540 części wagowych 4%-owego zagęszczenia algi-  
nowego i po dobrym wymieszaniu dodaje się 100 części  
wagowych wodnego roztworu chromosalicylanu sodowe-  
go zawierającego 3% chromu oraz 30 części wagowych  
wodorowęglanu potasowego. Tak przygotowaną pastą  
drukarską zadrukowuje się tkaninę jak w przykła-  
dzie III.

Przykład V. W celu sporządzenia pasty drukar-  
skiej miesza się 20 części wagowych związku formazy-  
lowego otrzymanego przez sprzęganie zdwuazowanego  
kwasu 2-aminofenolo-6-nitro-4-sulfonowego z 4-sulfon-  
metyloamidofenylohydrazonem aldehydu benzoowego,  
20 części wagowych 1,3,5-trójakrylilosześciohydro-s-tró-  
jazyny, 100 części wagowych mocznika, 10 części wago-  
wych soli sodowej kwasu 3-nitrobenzenosulfonowego  
rozpuszcza się w 100 częściach wagowych gorącej wo-  
dy, dodaje 540 części wagowych 4%-owego zagęszcze-  
nia alginowego i po dobrym wymieszaniu dodaje się  
100 części wagowych wodnego roztworu chromosalicy-  
lanu sodowego zawierającego 3% chromu oraz 30 części  
wagowych wodorowęglanu potasowego. Tak przygoto-  
waną pastą drukarską zadrukowuje się tkaninę jak w  
przykładzie III.

Przykład VI. W celu otrzymania kąpieli barwią-  
cej miesza się 20 części wagowych związku formazylo-  
wego otrzymanego przez sprzęganie kwasu 1,2-dwuzo-  
ksynaftaleno-4-sulfonowego z 4-sulfonfenyloamidofeny-  
lohydrazonem aldehydu benzoowego, 20 części wago-  
wych 1,3,5-trójakrylilosześciohydro-s-trójazyny, 100 czę-  
ści wagowych mocznika, 10 części wagowych soli so-  
dowej kwasu 3-nitrobenzenosulfonowego rozpuszcza się  
w 680 częściach wagowych gorącej wody. Po dokład-  
nym rozpuszczeniu dodaje się roztwór 6,3 części wago-  
wych chlorku kobaltowego w 95 częściach objętościo-  
wych wody oraz 30 części wagowych wodorowęglanu  
sodowego. Następnie dodaje się 40 części wagowych  
2%-owego zagęszczenia alginowego. Tak przygotowaną  
kapielą barwi się tkaninę jak w przykładzie I.

Przykład VII. 49,5 części wagowych związku for-  
mazylowego otrzymanego przez sprzęganie kwasu 1,2-  
dwuzooksy-6-nitronaftaleno-4-sulfonowego z 3-sulfon-  
amidofenylohydrazonem aldehydu mrówkowego rozpu-  
szcza się w 500 częściach objętościowych wody z dodat-  
kiem 26,6 części wagowych 30%-owego wodnego roz-  
tworu wodorotlenku sodowego, dodaje się roztwór 13,2  
części wagowych chlorku kobaltowego w 100 częściach  
objętościowych wody. Całość ogrzewa się do tempera-  
tury 90°C i po dwóch godzinach mieszania w tej tem-  
peraturze utworzony barwnik kobaltokompleksowy  
przefiltrowuje się, wysala barwnik dodatkiem chlorku  
sodowego zubożniając roztwór dodatkiem kwasu octo-  
wego, odsącza i suszy.

Przykład VIII. 53,6 części wagowych związku for-  
mazylowego otrzymanego przez sprzęganie zdwuazowa-  
nego kwasu 2-aminofenolo-6-nitro-4-sulfonowego z 3-  
sulfonmetyloamidofenylohydrazonem aldehydu benzo-

esowego rozpuszcza się w 500 częściach objętościowych  
wody z dodatkiem 13,3 części wagowych 30%-owego  
wodnego roztworu wodorotlenku sodowego i dodaje się  
wodny roztwór 95 części wagowych chromosalicylanu  
sodowego zawierającego 3% chromu. Całość ogrzewa  
się do temperatury 100°C i po pięciu godzinach mie-  
szania w tej temperaturze do roztworu wodnego utwo-  
rzonego barwnika chromokompleksowego dodaje się  
kwas octowy oraz chlorek sodowy, po czym wytrącony  
barwnik odsącza się i suszy.

Przykład IX. W celu otrzymania pasty drukar-  
skiej miesza się 20 części wagowych kobaltokomplekso-  
wego barwnika formazylowego otrzymanego według  
przykładu VII, 20 części wagowych 1,3,5-trójakrylilo-  
sześciohydro-s-trójazyny, 100 części wagowych mocznika,  
10 części wagowych soli sodowej kwasu 3-nitroben-  
zenosulfonowego, rozpuszcza się w 260 częściach wago-  
wych gorącej wody, dodaje 570 części wagowych  
4%-owego zagęszczenia alginowego a po dokładnym  
wymieszaniu dodaje się 20 części wagowych wodoro-  
węglanu sodowego. Tak przygotowaną pastą drukuje się  
tkaniny z włókien celulozowych metodą druku filmo-  
wego, 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 ką-  
pieli piorącej, ponownemu płukaniu w ciepłej i zimnej  
wodzie oraz suszeniu.

Przykład X. W celu otrzymania kąpieli barwiącej  
miesza się 20 części wagowych chromokompleksowego  
barwnika formazylowego otrzymanego według przykła-  
du VIII, 20 części wagowych 1,3,5-trójakrylilosześcio-  
hydro-s-trójazyny, 200 części wagowych mocznika, 10  
części wagowych soli sodowej kwasu 3-nitrobenzenosul-  
fonowego i 680 części wagowych gorącej wody. Do tak  
przygotowanego roztworu dodaje się 40 części wago-  
wych 2%-owego zagęszczenia alginowego i 30 części  
wagowych wodorowęglanu sodowego.

Tak przygotowaną kąpielą napawa się dwukrotnie  
tkaninę w temperaturze 50°C stosując po każdym napo-  
jeniu odżęcie. Tkaninę poddaje się następnie suszeniu  
w temperaturze 60°C i dogrzewaniu w temperaturze  
140°C w czasie 5 minut. Tak utrwalone wybarwienia  
płucze się w zimnej wodzie, pierze, ponownie płucze i  
suszy.

Przykład XI. W celu otrzymania kąpieli barwią-  
cej dla zastosowania następczego procesu metalizowania  
utrwalonego na włóknie barwnika miesza się 40 części  
wagowych związku formazylowego otrzymanego przez  
sprzęganie zdwuazowanego kwasu 2-aminofenolo-4-chlo-  
ro-6-sulfonowego z 3-sulfonfenyloamidofenylohydrazo-  
nem aldehydu mrówkowego, 40 części wagowych 1,3,5-  
trójakrylilosześciohydro-s-trójazyny, 100 części wago-  
wych mocznika, 10 części wagowych soli sodowej kwa-  
su 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  
potasowego. Tak przygotowaną kąpielą dwukrotnie na-  
pawa się tkaninę w temperaturze 50°C stosując po każ-  
dym napojeniu odżęcie. Następnie tkaninę poddaje się  
suszeniu w temperaturze 60°C, oraz obojętnemu proce-  
sowi parowania w temperaturze 105°C w czasie 15 mi-  
nut. Tak utrwalony na włóknie związek formazylowy

poddaje się obróbce wodnym amoniakalnym roztworem soli chlorku kobaltowego, stosując stężenie metalu w kąpeli napawającej 0,005 gramoatomu w 1000 częściach objętościowych wody. Proces metalizowania prowadzi 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

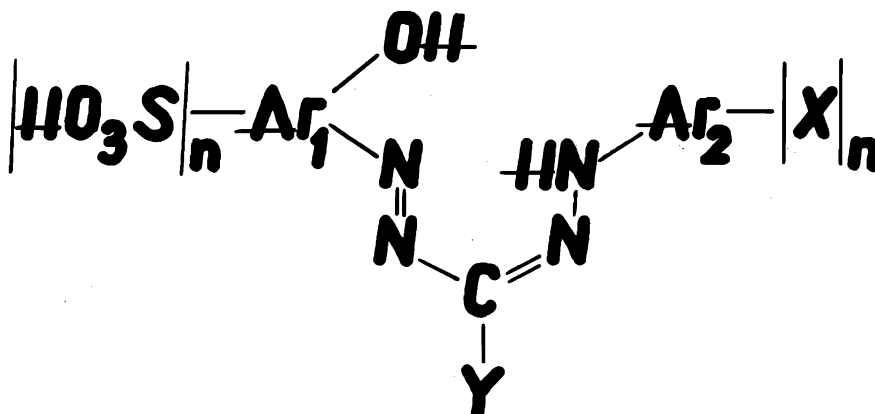
1. Sposób barwienia lub drukowania wyrobów z włókien celulozowych barwnikami obojętnymi wobec włókna, w kąpeli barwiącej lub w postaci pasty drukarskiej w obecności substancji posiadającej wolne układy reaktywne wobec włókna i zdolne do reakcji z czynnymi grupami barwnika, takich jak 1,3,5-trójakryli-  
losześcioidro-s-trójjazyna z zastosowaniem termicznej obróbki wybarwień lub wydruków, **znamienny tym**, że jako barwnik stosuje się związek formazyłowy o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym  $Ar_1$  oznacza aromatyczny pierścień benzenowy lub naftale-  
nowy, posiadający w położeniu orto do wiązania azo-  
wego grupę OH oraz w dowolnych położeniach grupy  $SO_3H$  i dalsze podstawniki, takie jak atom chloru lub  
grupę nitrową  $Ar_2$  oznacza pierścień benzenowy posia-  
dający w dowolnym położeniu podstawnik X oznaczają-  
jący  $SO_2NH_2$ ,  $SO_2NHR$  lub  $SO_2NHAr$ , przy czym R  
oznacza resztę alkilową o 1—5 atomach węgla, Ar  
oznacza resztę fenyłową, n oznacza liczbę 1 lub 2, Y

oznacza atom wodoru lub resztę fenyłową, ewentualnie w postaci jego kompleksu typu 1:2 z metalami przejściowymi o liczbie koordynacyjnej 6, przy czym w przypadku użycia barwnika o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w postaci niemetalizowanej stosuje się kąpiel barwiącą lub pastę drukarską zawierającą sole metali przejściowych o liczbie koordynacyjnej 6 albo poddaje się uzyskane wybarwienia niemetalizowanymi związkami formazyłowymi po ich utrwaleniu termicz-  
nym w procesie parowania lub dogrzewania metalizowa-  
niu solami tych metali.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że barwienie lub drukowanie barwnikami o wzorze ogólnym 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 poddaje się procesowi płukania, prania i suszenia, natomiast wybarwienia wolnymi związkami formazyłowymi po ich obróbce termicznej poddaje się utrwalaniu przez ich traktowanie wodnymi zasadowymi roztworami soli metali w temperaturze 90°C w czasie 30 minut.

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

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



WZÓR