

- (11) Patent numeris: **3797** (51) Int. Cl.⁵: **D06P 3/66**
D06P 3/82
D06P 1/38
- (21) Paraiškos numeris: **IP1461**
- (22) Paraiškos padavimo data: **1993 11 12**
- (41) Paraiškos paskelbimo data: **1995 05 25**
- (45) Patent paskelbimo data: **1996 03 25**
- (60) SU duomenys: **PCT/SE 86/00192, 1986 04 28**
SU 4203740, 1987 10 29
- (31, 32, 33) Prioritetas: **35 15 406.3, 1985 04 29, DE**
- (72) Išradėjas:
Sture Damm, SE
- (73) Patent savininkas:
HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, D-65926 Frankfurt am Main, DE
- (74) Patentinis patikėtinis:
Reda Žabolienė, 7, UAB "Metida", Pilies g. 8/1-2, 2600 MTP Vilnius, LT
-

(54) Pavadinimas:
Medžiagos iš celiuliozės pluošto dažymo būdas, naudojant dažančius reagentus

(57) Referatas:

Pasiūlytas tekstilinių medžiagų, turinčių celiuliozės pluoštą, dažymo aktyviais dažais, fiksuojamais šarmu, būdas, apdorojant išvardintas medžiagas dažų tirpalu, pradžioje neturinčia šarmo, su po to sekančiu nepertraukiamu arba beveik nepertraukiamu šarminio agento vandeninio tirpalo įpylimu pagal iš anksto numatytą programą, ko pasėkoje dažas fiksuojamas ant pluošto.

Dažant medžiagą iš celiuliozės pluošto dažančiais reagentais pilno jų išsiekvojimo metodu, dažnai rizikuojama gauti netolygią spalvą, ypač tais atvejais, kai, naudojant aukšto reakcingumo laipsnio dažančius reagentus, įdėjus šarmo, kuris būtinas, kad vyktų reakcija pluoštu, prasideda greita fiksacija, pasiekianti per trumpą laiko intervalą dideles reikšmes. Atidėjus grafike fiksacijos dydžio tokiam dažyme procentinę dalį nuo ribinio fiksacijos dydžio, priklausomai nuo dažymo trukmės, gausime vaizdą, iš kurio seka, kad neproporcingai didelis dažo kiekis yra fiksuojamas per neproporcingai trumpą laiką, palyginus su visu dažymo laiko intervalu. Pavyzdžiui, galima paminėti firmos Bayer AG sudarytą aprašymą LeH1350, skirtą popieriui Levafix-Briliantinis geltonasis E-GA.

Siekiant garantuoti didelio tolygumo laipsnio dažymą net sunkiomis dažymo sąlygomis, būtina sumažinti staigų fiksacijos padidėjimą pradinėje dažymo stadijoje ir reakciją su pluošto paveikti taip, kad fiksacija vyktų beveik proporcingai dažymo laikui.

Šis tikslas gali būti pasiektas, pavyzdžiui, įvedant šarmą ne optimalioje duotam dažančiam reagentui dažymo temperatūroje, o palaikant pačią žemiausią iš galimų pradinių temperatūrų, pvz., 20 °C, o po to lėtai šildant iki dažymo temperatūros. Kadangi fiksacijos greitis priklauso nuo temperatūros, fiksacija pradžioje bus stabdoma, ir tokiu būdu gali būti gaunamos tolygesnės fiksacijos charakteristikos. Tačiau šios operacijos turi eilę rimtų nepatogumų. Kai kuriais atvejais pakankamai žemos pradinės temperatūros negali būti pasiektos, pvz., tropikų šalyse, kur turimo duotai operacijai vandens temperatūra gali būti žymiai aukštesnė. Naudojant plačiai paplitusius šiuo metu šilto dažymo reagentus, rekomenduojama dažymo proceso temperatūra yra 40 - 50 °C, tačiau ji nėra efektyvi, nes nepasiekiamas pakankamas temperatūrų skirtumas

tarp pradinės temperatūros ir dažymo temperatūros. Dar daugiau, apdorojimas žemoje temperatūroje kai kuriais atvejais blogai atsiliepia pageidautinai kokybei, kaip, pvz., dažant srovinėse /žiklerinėse/ ir suktuvinėse dažymo mašinose, gaminių klostės /sruogos/ blogai atsiskleidžia ir užstoja vieną kitą. Dažant mašinose verpalus, kryžminiu būdu suvyniotus ant ričių, žemose temperatūrose užkertamas kelias srovės pratekėjimui per vonią.

Tačiau, jei, norint išvengti minėtų nepatogumų, šarmas įdedamas optimalioje dažymo temperatūroje, tai turi būti atliekama griežtai porcijomis, nes, priešingu atveju, kaip aprašyta aukščiau, bus gaunama perdaug stati fiksacijos kreivė. Toks šarmo įdėjimas porcijomis turi būti labai rūpestingai apskaičiuotas ir atliekamas kontroliuojamais laiko intervalais, norint išvengti staigių fiksacijos šuolių, kurie vėl nulemtų netolygų dažymą. Toks proceso kelias prailgina dažymo laiką ir mažina gamybos našumą. Dar daugiau, toks proceso kelias reikalauja personalinio dalyvavimo ir padidina nekorektiškų veiksmų riziką.

Tam, kad išvengtume aukščiau aprašytų žinomų sunkumų, buvo atkreiptas dėmesys į pasiūlymus, kurių dėka bus galima pasiekti norimą tikslą - dažymo tolygumą. Didžiosios Britanijos patente O 126 042 buvo pasiūlyta dažus įpilti į vonią, kurioje yra elektrolitas ir šarmas, tokiu būdu, kad mažiau nei 10 % dažų proceso gale vonioje būtų laisvoje, nesurištoje būklėje. Tačiau iki šio laiko nebuvo galimybės pritaikyti šį metodą dažymo prktikoje dalinai dėl to, kad pastovus dažo koncentracijos matavimas/ testavimas dažymo vonioje yra nepaprastai brangus (aukšto slėgio skysčių chromatografija arba atskirais testais).

Dar yra žinomas ir praktikoje taikomas izoterminis dažymo metodas, kai į vonią su elektrolitu ir dažančiu agentu dažymo temperatūroje šarmas, būtinas dažančio agento fiksacijai, pridedamas automatiškai - progresuojančiai (GB patentas O 124 042). Šio metodo realizacijai yra būtinas kompiuterinis kontroliuojamų dozių aparatas, kuris nepertraukiamai arba beveik nepertraukiamai įdeda šarmą iš anksto nustatytais laiko intervalais taip, kad

pradinėje fazėje nurodyto šarmo kiekis yra mažas, o proceso metu progresyviai didėja tol, kol įdedamas visas šarmo kiekis.

Kaip seka iš GB patento O 126 042, dozavimo proceso progresija, pvz., gali būti pasiekta tuo, kad šarmo įdėjimas vyksta pagal eksponentinę funkciją. Matematiškai sumaišant su tiesine funkcija, gaunamos skirtingos progresijos pakopos /patento O 126 042, fig.4/. Metodus, kurio apibrėžtis yra GB patentas O 126 042, jau pripažintas dažymo praktikoje. Tačiau pasirodė, kad be visų pranašumų metodas turi ir neabejotinų trūkumų. Fig. 1 parodyta tipiška sulfatoetilsulfono dažo fiksacijos kreivė. Kreivė rodo pagrindinės fiksacijos dalies realų linijinį pailgėjimą. Tačiau, kreivoji bendro grafiko dalis įdėjimo pradžioje ir gulsčioji grafiko dalis dažymo laiko pabaigoje rodo, kad dažymo laiką prailginti nėra būtina /Ungermann, tpi 39 /1984/, 495 psl., fig. 8/. Taigi, egzistuoja nenumatyti nukrypimai nuo idealaus proceso pagal grafiką. Tai parodyta fig.1 punktyrine linija. Jeigu sekti ankstesniu fiksacijos procesu, tai, keičiant kreivės pradžią ir pabaigą, galima sutaupyti laiką. Panaudojant būtiną dažymo laiką kaip pagrindą ir ideliai jį išnaudojant, galima gauti vienodesnę (lėkštesnę) fiksacijos kreivę, ir tai gali duoti tolygesnį dažymą ir /arba padidintą operacijos saugumą. Fiksacinė kreivė pagal fig.1 gaunama, optimaliai parenkant šarmo įdėjimo progresiją.

Įdedant šarmą su maža progresija, dažymo laikas sutrumpės iki tam tikros ribos, tačiau tai turės būti apmokėta nepageidautinai staigesniu fiksacijos procesu. Be to, žymiai padidės netolygaus dažymo rizika (palyginimui Ungermann tpi, 39 /1984/, 495 psl, fig.6).

Taip pat ir trumpinant šarmo įdėjimo laiką, dažymo laikas trumpės tik staigesnės proceso charakteristikos sąskaita, nes įdėjimo kreivė liks ta pati.

Iš to, kas pasakyta, akivaizdu, kad naudojant žinomą ir GB patente O 126 042 aprašytą progresyvinę šarmo įdėjimo techniką, fiksacija neabejotinai gali būti neveikiama taip, kad fiksacijos procesas pradeda sekti idealia kreive arba seka ją geriausiu būdu.

Nelauktai buvo rasta, kad reikiamas poveikis fiksacijos procesui gali būti pasiektas tuo, kad šarmo įdėjimo proceso metu jungiamos viena su kita dvi skirtingos progresijos. Tai gali būti realizuojama tokiu būdu, kad per visą įdėjimo laiką, po tam tikro laiko intervalo šarmas įdedamas pagal pirmą progresiją, o po to - pagal antrąją progresiją. Tokiu būdu įdėjimas gali pasiekti tokias charakteristikas, kurios negali būti pasiektos žinomo technikos lygio metodu.

Trumpas grafinės medžiagos aprašymas:

Fig.1 parodytos įvairios fiksacijos charakteristikos, o fig.2-4 - šį išradimą atitinkančios skirtingų progresijų kombinacijos kreivių pavidalu.

Detalus geriausių pavyzdžių aprašymas:

Fig.2 įdėjimo procesas pavaizduotas kreivės 1 pavidalu, kuri yra gaunama, kai šarmas įdedamas per iš anksto nustatytą laiko intervalą taip, kaip aprašyta anglų patente O 126 042 - maišant tiesinę ir eksponentinę funkcijas. Pagal minėto patento aprašyme naudojamą terminologiją, tai bus įdėjimo kreivė su 50% progresija. Jeigu priimsime 60 min. laiko intervalą 100 % ir atidėsime jį grafike / fig.2/ ant horizontalios ašies, tai gausime sulfatoetilsulfonio, kaip dažančio agento, fiksacijos charakteristiką / fig.1/.

Jeigu norime sutrumpinti šarmo įdėjimo laiką 80 % ir atitinkamai sutrumpinti dažymo laiką, tai reikia šarminti pagal 2 kreivę, išlaikant įdėjimo kreivę. Tačiau su šiuo dažymo laiko sutrumpėjimu surištas nepageidautinas greitesnis fiksacijos procesas. Tačiau, jungiant dvi skirtingų progresijų charakteristikas ir keičiant bendrą įvedimo laiką iki 80 %, laikantis 60 %-nės progresijos, gauname įdėjimo kreivę 3, kuri didele dalimi sutampa su kreive 1, ir iš karto pasiekiami maksimali reikšmė 80 % iki įdėjimo laiko pabaigos. Esant 70 % -niam įdėjimo laikui ir naudojantis kreive 2, šarmo kiekis būtų 50% didesnis, negu pagal kreivę 3. Šiuo atveju yra įmanoma didele dalimi išlaikyti fiksacijos kreivę pagal fig.1. Po to šarmas pagreitintai, per mažą laiko intervalą nepridedamas tol, kol fiksacijos kreivė turi tendenciją išsilyginti. Tuo būdu

viršutinėje dalyje fiksacijos kreivė pasiekia būtiną pailgėjimą ir atitinkamai sutrumpėja dažymo laikas; sunkumai dėl dažymo tolygumo neiškyla.

Jeigu pradžioje naudojamos mažos progresijos arba jeigu pradžioje įdėjimo procesas vykdomas tiesiniai arba mažėjančiai, tai galima išvengti fiksacijos kreivės, parodytos fig.1, pradinės dalies užapvalinimo. Fig. 3 parodyta, kaip kombinuoja dvi kreives, iš kurių pirmoji pailgėja 15 % nuo bendro įdėjimo laiko ir seka įdėjimo charakteristiką stipriai progresuojančiai. Pradinėje fazėje šarmo įdedama papildomai, ir tai sukelia staigesnį fiksacijos kreivės pakilimą. Po to šarmo įdėjimas lėtinamas iki to laiko, kol vėl bus pradėta laikytis pradinės įdėjimo kreivės. Tokia priemonė taip pat įgalina sumažinti dažymo laiką ir nesukelia keblumų dėl dažymo tolygumo, nes fiksacijos nesikeičia tokiu laipsniu, kuris būtų vertas dėmesio. Tačiau perdaug lėta fiksacija pradinėje stadijoje pagreitinta.

Pagaliau, atitinkamai kombinuojant tinkamas įdėjimo charakteristikas, dvi aukščiau aprašytos priemonės gali būti viena su kita sujungiamos. Jei po linijinio šarmo įdėjimo, atlikto per trumpą laiko intervalą, seka staigiai didėjantis įdėjimas, bet per dar trumpesnį laiką, tai įdėjimo procesas atitinka fig.4.

Didinant šarmo įdėjimą pradinėje fazėje, pasiseka sumažinti fiksacijos kreivės užapvalinimą arba jo išvengti. Dėl to fiksacijos kreivė kils greičiau. Naudojantis antrąja įdėjimo kreive, šarmo koncentracija santykinai su laiku sumažės pagal įdėjimo kreivę su 50 % progresija, kuri laikoma optimalia ir naudota ankstesniame progresyvinio įdėjimo būde, aprašytame anglų patente O 126 042, taip kad fiksacijos kreivė, parodyta fig. 1, kils su sumažintu gradientu.

Šių labai patogių kreivių išlyginimo pagal dažymo laiką ir, žinoma, pagal laiko nuostolius, kurie yra nebūtinai, galima išvengti, proporcingai didinant šarmo įdėjimą per sutrumpintą laiko intervalą.

Tinkamai parenkant ir kombinuojant dvi įdėjimo kreives, pritaikant tinkamą momentą galimiems pasikeitimams, realizuojama galimybė veikti anksčiau nepilnai patenkinamas fiksacijos charakteristikas praktikoje nežinomu

keliu, ir veikti taip, kad tos charakteristikos būtų kaip galima artimesnės atitinkamam ideliu fiksiacijos procesui.

Tuo būdu metodus pagal šį išradimą, lyginant su žinomu metodu, yra aiškai progresyvesnis. Iki šiol nėra pavykę, kombinuojant dvi arba bent dvi įdėjimo kreives, aprašytas anglų patente O 126 042, keisti įdėjimo procesą be plačių apribojimų ir jo kontrolės, keisti tokiu būdu, kad būtų pasiekti optimalūs dažymo tolygumo ir laiko išlaidų rezultatai.

Metodas pagal šį išradimą gali būti panaudotas celiuliozės pluošto ir mišrių pluoštų, turinčių celiuliozės, pvz. vilnos atliekų, prišukuoto pluošto, audinių ar trikotažo, dažymui visose stadijose ir visose šiuo metu tam tikslui naudojamose mašinose ar aparatuose. Dažai, kurie gali būti naudojami pagal šį metodą, gali turėti kompleksiškai surištus metalus arba jų neturėti, ir jų atstovais gali būti mono-, poliazio-, antrachinon-, formazan-, ftalocianin-, arba oksazininiai dažantys agentai.

Jie gali būti mono arba polifunkciniais dažančiais reagentais arba gali, pvz., turėti bent vieną iš monochlortriazin-, dichlortriazin-, dichlorchinoksalin-, trichlorpirimidin-, monochlordiftorpirimidin-, monofluortriazin-, vinilsulfon-, arba vinilsulfonilfenilaminchlortriazininių grupių, kuriose užmaskuotoje formoje gali dalyvauti bet du tipai galinčių reaguoti grupių, pvz., tokių kaip sulfatoetilsulfonas arba sulfatoetilsulfonilfenilaminchlortriazinas, atitinkamai.

Kaip šarmai gali būti naudojami visi reaktyviniu dažymui tinkami šarmai, pvz., natrio hidroksidas, natrio hidrokarbonatas, natrio karbonatas, trinatriofosfatas, natrio silikatas ir kiti šarminių metalų junginiai, o taip pat jų tarpusavio mišiniai su reagentais, surišančiais šarmus.

Šarmo įdėjimas pagal šį išradimą atliekamas aparatais, pvz., aprašytais anglų patente O 126 042, ir užprogramuotas taip, kad būtų galima pasiekti būtinas įdėjimo charakteristikas.

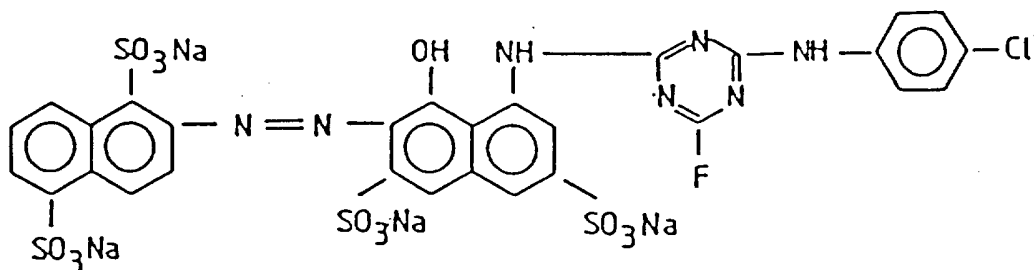
Tolimesniam išradimo paaiškinimui pateikiami sekantys pavyzdžiai:

1 pavyzdys

Dažymas, atitinkantis GB patento O 126 042 1 pavyzdžiui, atliekamas taip, kad pradžioje 300 kg gerai iššukuotos medvilnės trikotažo gaminių apdorojami vonioje santykiu 1:10, srovinėje dažymo mašinoje su 2, 5 % dažų - spalvos indeksas Nr. 61200 reaktyvinis mėlynasis PB 19 - taikomų sunkiais nusidažymo atvejais, pridedama 50 g/l bevandenio natrio sulfato. Susiregulius temperatūrai iki 40 °C, įdedama 2 cm³ 32, 5 % -nio natrio šarmo tirpalo, praskiesto vandeniu iki 100 l ir praėjusio 10 min. trukmės pasiskirstymo fazę. Priešingai aprašytam metodui, šarmas bus įdedamas ne per 60 min. su 60 % -ne progresija, o per 15 min. su 20 % -ne progresija ir po to likęs šarmo tirpalas - per 30 min. su 90 % -ne progresija, taigi, bendras įdėjimo laikas sudaro 45 min. Dažymas bus baigtas, praėjus 20 min. po pilno natrio šarmo įdėjimo. Optimizuoto įdėjimo proceso rezultate bus įgyvendintas puikaus tolygumo dažymas. Bendras apdorojimo laikas nuo įdėjimo pradžios sudaro 65 min., lyginant su anksčiau žinomo būdo 90 min. Dažymui, kurio metu šarmas įdedamas per 60 min. pagal paprastą įdėjimo kreivę su 60 % -ne progresija, reikia 40 % didesnių laiko sąnaudų.

2 pavyzdys

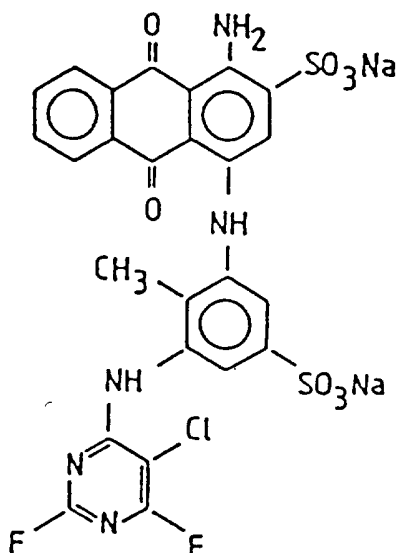
Jeigu vietoj medvilnės gaminių, panaudotų 1 pavyzdyje, paimsime audinį iš 50 % medvilnės ir 50 % poliesterio ir vietoj reaktyvinio mėlynojo dažo su spalvos indeksu Nr. 61200 paimsime dažą pagal formulę



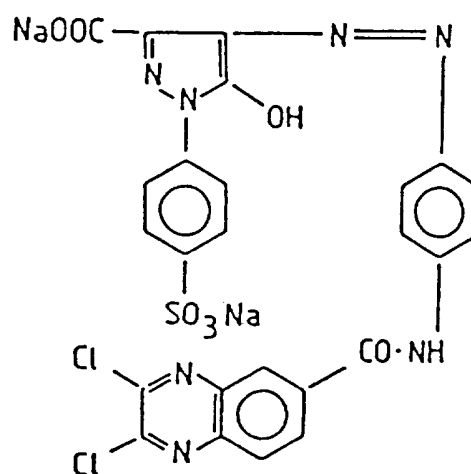
tai gausime visišką tolygią medvilnės dalies spalvą, kuri gali būti keičiama iki bet kurio mono-at spalvio, o po to poliesterinė dalis dažoma tam pritaikytais dispersiniais dažais.

3 pavyzdys

Į siūlų dažymo aparatą su šonine cirkuliacija pakrauna 500 kg merserizuotų medvilnės siūlų. Į vonią įpila 3200 l vandens, kuriame ištirpina 175 kg natrio chlorido. Į šį pagrindą per 10 min. įpila 100 l tirpalo, kuriame yra: 5 kg dažo, kurio formulė



ir 10 kg dažo, kurio formulė

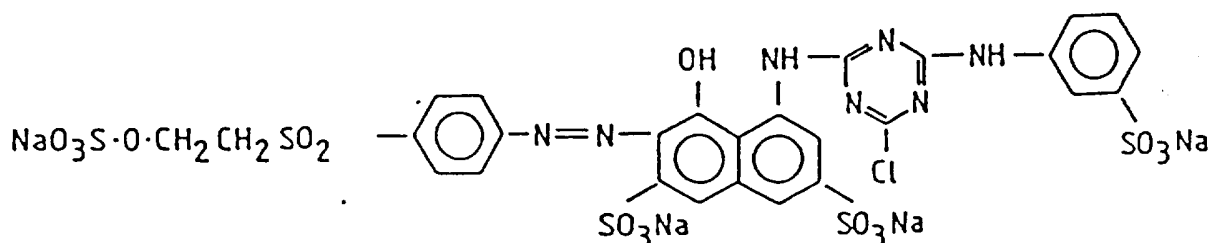


Kontroliuojama ir palaikoma 50 °C dažymo temperatūra. Po to įpila 200 l tirpalo, kuriame yra 35kg trikalio fosfato - 7 hidrato, ir tam įdėjimui naudoja programą, atitinkančią tiesiniam įdėjimui; tai atlieka per 20 min. stūmoklinio siurblio pagalba, išlaikant įdėjimo greitį 1,2 l/min. Po to likusį tirpalą įdeda per 30 min. su 100 %- ne progresija.

4 pavyzdys

Suktuvinėje dažymo mašinoje, nemaišomoje vonioje, santykiu 1:20 dažoma 200 kg medvilnės bloką. Į vonią pridėta 60 g/l natrio chlorido ir, pilnai jam

išsimašius, ištirpintoj formoj 3 % dažo - spalvos indeksas Nr. 20505 reaktyvinis juodas ir 0,65 % dažo, kurio formulė



Pakėlus temperatūrą iki 40 °C, įpila 100 l šarminio tirpalo, turinčio 1,5 cm³/l skystos kaustinės sodos 50° Bome / areometro laipsniai/, skaičiuojant bendram 4000 l tūriui. Šarmas įdedamas tokiu būdu, kad, esant bendram įdėjimo laikui 45 min., programa keičiama po 25 min. Pradžioje realizuojama įdėjimo kreivė su 60 % -ne progresija, kuri po 25 min. sustabdoma, ir likęs šarmo tirpalas per likusias 20 min. įdedamas pagal programą su 80 % -ne progresija, o 20 min. nuo šarmo įdėjimo pabaigos dažymas baigiamas. Gaunama gili jūros bangos spalva su puikiu išlyginimu ir per trumpą laiką.

Jeigu palyginti šią įdėjimo kreivę, gautą keičiant progresiją, su anksčiau žinoma kreive, laikoma optimalia standartine, kuri gaunama įdedant šarmą per 60 min. su 60 % -ne progresija, tai galima tvirtinti, kad nauja įdėjimo kreivė, gauta keičiant progresiją, atitinka standartui beveik 40 min. bėgyje. Po to likęs šarmas įdedamas greičiu, didesniu už proporcingą. Tuo būdu anksčiau žinomo būdo pradinė fiksacijos kreivė išsilaiko ilgą laiko tarpą, kas, tačiau, žymiai sumažina fiksacijos kreivės išlyginimą, ir iš to seka bereikalingas dažymo laiko pailgėjimas.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Celiuliozės pluošto tolygaus dažymo būdas reaktyviniais dažais pilno jų išsekvojimo metodu, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad šarmą, būtiną dažančio agento fiksavimui, įdeda nepertraukiamai arba beveik nepertraukiamai per iš anksto numatytą laiką taip, kad įdėjimo procesas pagal iš anksto numatytą progresiją vyksta ne iki galo, bet po tam tikro laiko pradeda sekti skirtingą įdėjimo progresiją
2. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad pirmą įdėjimo procesą pratęsia tiesiniam arba progresyviniam laiko pasikeitimui.
3. Būdas pagal 1 arba 2 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad pirmas įdėjimo procesas sėka po dviejų ar daugiau progresyvinių įdėjimo procesų.
4. Būdas pagal 1 - 3 punktus, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad įdėjimo procesas vyksta pastovioje temperatūroje.
5. Būdas pagal 1 - 4 punktus, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad dažoma medžiaga sudaryta iš celiuliozės ir neceliuliozės pluoštų mišinio.
6. Būdas pagal 1 - 5 punktus, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad naudoja dažančius reagentus, kurie turi arba tiesiogiai, arba po šarminio apdorojimo, vieną ar daugiau vinisulfoninių arba vinilsulfonilaminochlortriazininių grupių.
7. Būdas pagal 1 - 6 punktus, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad kaip šarmą naudoja šarminių metalų hidroksidus arba anglirūgštis, silicio rūgštis arba fosforo rūgštis šarminių metalų druskas.
8. Būdas pagal 7 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad aukščiau minėtus šarmus naudoja mišiniuose vienas su kitu arba su šarmus surišančiais agentais.

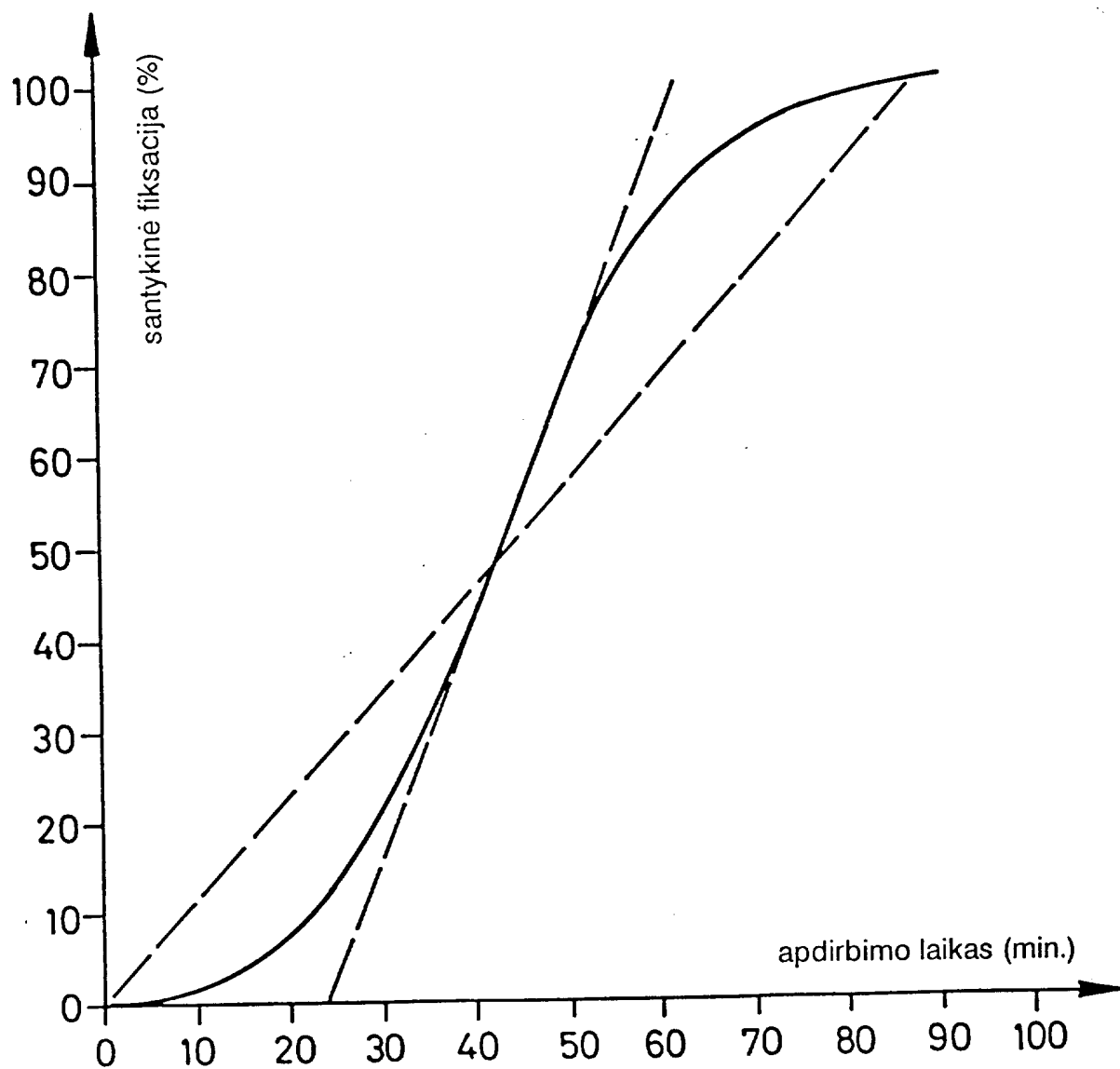


FIG.1

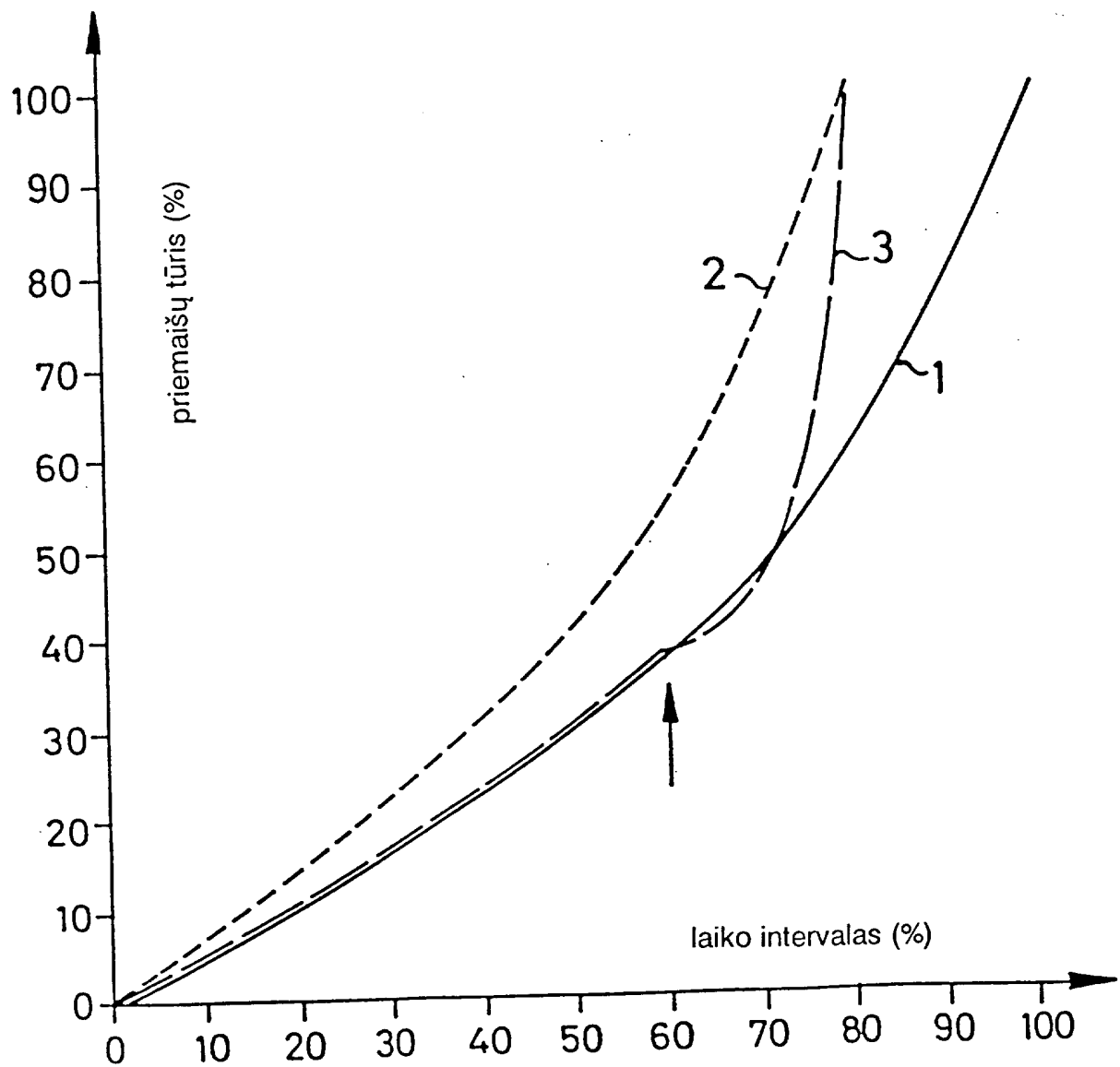


FIG. 2

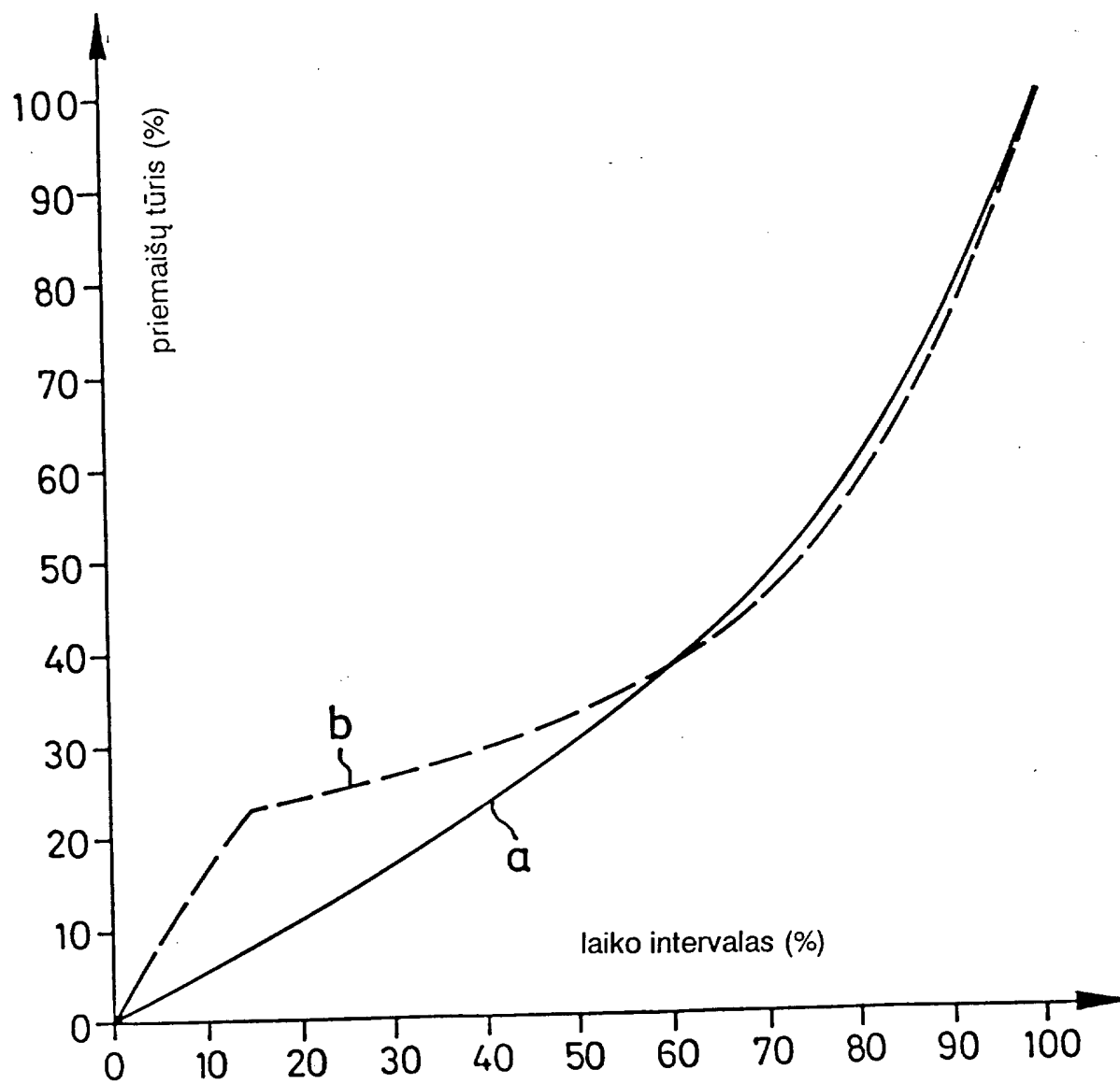


FIG.3

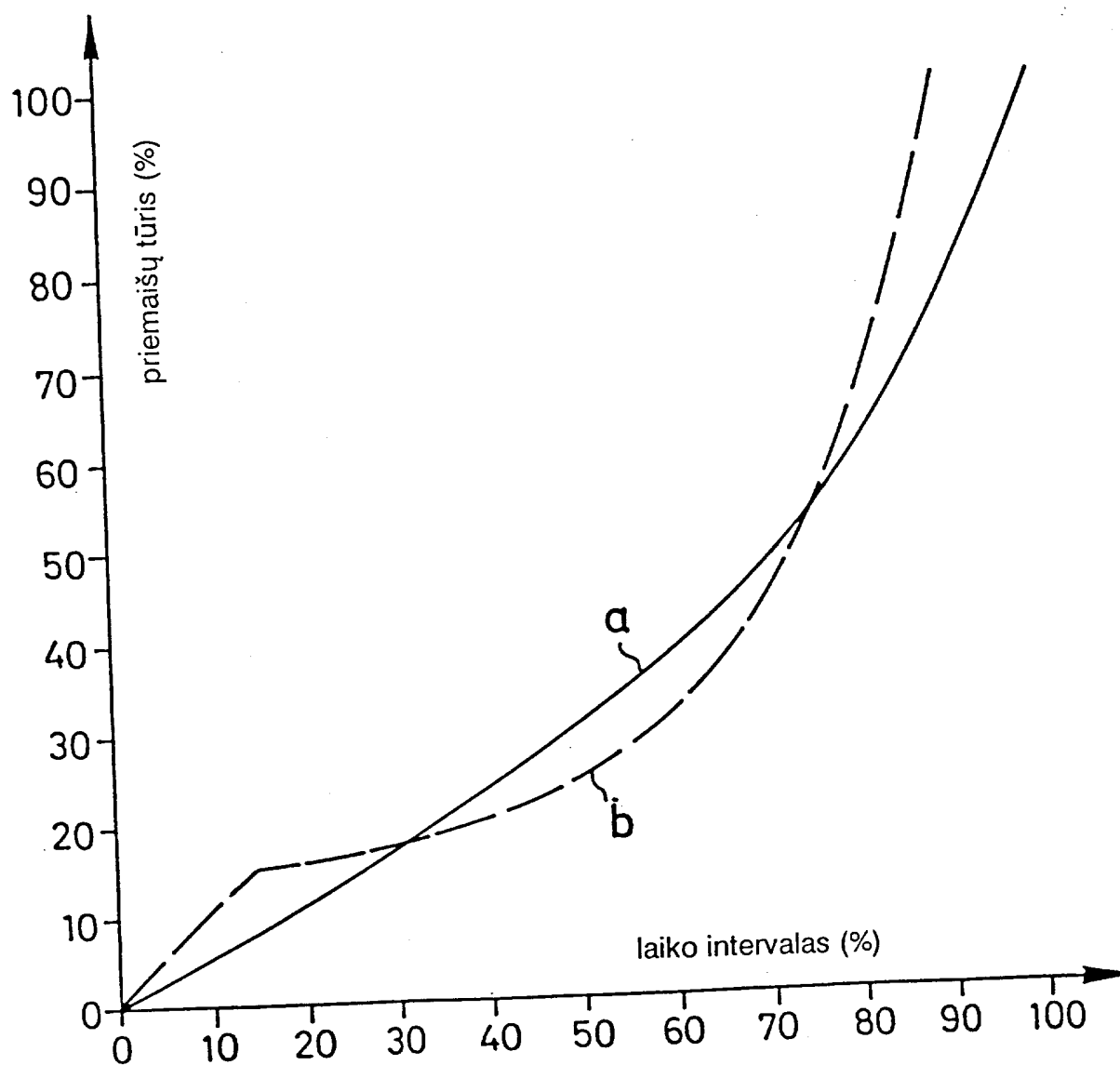


FIG.4