



(11) **RO 125316 B1**

(51) **Int.Cl.**

D06P 1/16 (2006.01),

D06P 3/82 (2006.01),

D06P 3/84 (2006.01),

D06P 3/85 (2006.01)

(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2008 00698**

(22) Data de depozit: **11.09.2008**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.03.2011** BOPI nr. **3/2011**

(41) Data publicării cererii:
30.03.2010 BOPI nr. **3/2010**

(73) Titular:

• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE- ICECHIM,
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:

• **RĂDIȚOIU VALENTIN,
STR.PETRE ANTONESCU NR.5, BL.T3C,
ET.3, AP.18, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B,
RO;**
• **AMĂRIUȚEI VIORICA, BD. TIMIȘOARA
NR. 69, BL. C13, SC. C, ET. 9, AP. 114,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **RĂDIȚOIU ALINA,
STR.PETRE ANTONESCU NR.5, BL.T3C,
ET.3, AP.18, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B,
RO;**

• **WAGNER LUMINIȚA EUGENIA,
STR. ROTUNDĂ NR. 4 BIS, BL. H19B,
SC. B, ET. 2, AP. 31, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **ARDELEANU PETREA,
STR. DRUMUL GILĂULUI NR. 1P,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:

**GB 2032468 A; CH 612563 A;
EP 0638686 A1**

(54) **PROCEDEU DE VOPSIRE A FIBRELOR TEXTILE NATURALE
ȘI SINTETICE CU COLORANȚI NEIONICI ÎN SISTEME
SOL-GEL**



1 Invenția se referă la un procedeu de vopsire a materialelor textile naturale și sintetice,
ca atare sau în amestec, cu coloranți de dispersie ca hibrizi organic-anorganici, obținuți pe
3 suprafața materialelor textile, prin reacții de hidroliză-condensare, în sisteme sol-gel.

Sunt cunoscute procedee clasice de vopsire a fibrelor textile naturale și sintetice cu
5 coloranți specifici pentru fiecare tip de fibră în parte, respectiv coloranți direcți, reactivi și de
cadă pentru fibrele celulozice, coloranți acizi, metal-complecși și reactivi pentru fibre pro-
7 teice, precum și coloranți de dispersie pentru fibrele poliesterice.

Aceste procedee prezintă o serie de dezavantaje legate de faptul că se lucrează cu
9 coloranți specifici fiecărui tip de fibră, procesele fiind scumpe din punct de vedere al operării
și epurării apelor reziduale.

11 În cazul vopsirii amestecurilor de fibre naturale și sintetice în două băi succesive, pro-
cesele sunt consumatoare de timp, iar randamentele de colorare, nuanțele obținute și rezis-
13 tența fibrei sunt ușor afectate (**US 3617169**).

La vopsirea acestor amestecuri în baie unică, se reduce timpul de vopsire, dar este
15 necesară selecția coloranților pentru fiecare tip de fibră în parte, asigurarea randamentelor
optime de colorare și fixarea corespunzătoare a coloranților pe ambele fibre (**GB 2032468**).
17 În ambele procedee de vopsire a amestecurilor de fibre, apele reziduale au un conținut ridi-
cat în colorant.

19 De asemenea, sunt cunoscute procedee de vopsire, care constau, într-o primă etapă,
în modificarea componentei naturale prin reacție chimică cu diferiți compuși pentru creșterea
21 afinității fibrei pentru coloranții de dispersie, urmată de vopsirea fibrelor cu coloranți de dis-
persie selecționați (**US 4563189, 4950301, WO 9512585**).

23 Dezavantajele acestor procedee, de efectuare a vopsirii în două etape (modificarea
chimică a fibrelor naturale urmată de vopsirea propriu-zisă cu coloranți neionici), constau în
25 aceea că sunt consumatoare de timp, iar rezistențele la spălare în cazul vopsirilor obținute
sunt slabe.

27 Problema tehnică, pe care o rezolvă invenția, constă în stabilirea componentelor și
a proporțiilor acestora, astfel încât să se asigure vopsirea prin impregnare - termofixare în
29 condiții blânde, din baie unică, a fibrelor naturale sau sintetice, ca atare sau în amestec, cu
un singur tip de cromogen neionic, care se găsește înglobat sau legat chimic într-o matrice
31 polimerică anorganică de silice generată pe suprafața suportului textil, prin procese sol-gel,
vopsirile obținute fiind uniforme, ton în ton, cu rezistențe umede și chimice bune, rezistență
33 termică și fotochimică ridicată, proprietăți ignifuge și de hidrofobizare, stabilitate dimensio-
nală și reducerea șifonabilității, precum și obținerea unor variații mari de nuanță, obținute cu
35 același tip de cromogen, în funcție de componentele flotei, prin variația vecinătăților acestuia
în matricea anorganică.

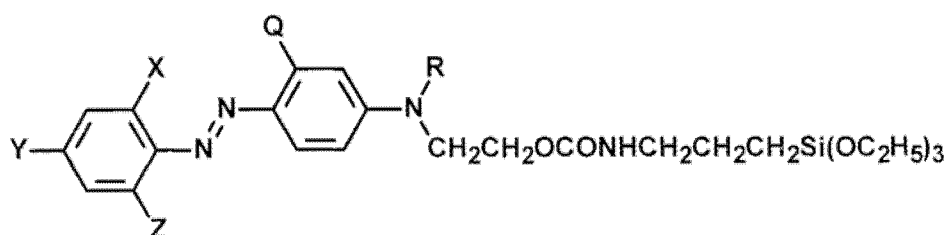
37 Procedeul conform invenției înlătură dezavantajele menționate, prin aceea că fibrele
naturale sau sintetice sunt impregnate la temperatura de 20 - 25°C cu o flotă care conține
39 20-60% tetraetilortosilicat, 1-15% agent de ancorare, 1-30% agent de modificare, 0,1-5%
cromogen neionic, 0,05-0,5% catalizator acid, 10-40% solvent, 0,5-5% agent de reticulare,
41 0,5-5% agent de complexare, 5-20% solvent auxiliar și 10-40% apă, gradul de preluare al
flotei fiind de 60-100%, materialul impregnat fiind uscat la temperatura de 20-25°C, timp de
43 2 h, termofixat la 100-140°C, timp de 10-60 min și clătit cu apă curgătoare.

Agentul de ancorare poate fi ales dintre: 3-cloropropiltriethoxisilan, 3-cloropropiltri-
45 metoxisilan, 3-glicidoxipropiltriethoxisilan, 3-glicidoxipropiltrimetoxisilan, 3-izocianatopropiltri-
etoxisilan, 3-izocianatopropiltrimetoxisilan, 3-aminopropiltriethoxisilan, 3-aminopropiltrimetoxi-
47 silan și alții.

RO 125316 B1

Agentul de modificare poate fi ales dintre: metiltrietoxisilan, octiltrietoxisilan, 3-mercaptopropiltrietoxisilan, 3-mercaptopropiltrimetoxisilan, 3-acriloxipropiltrietoxisilan, 3-acriloxipropiltrimetoxisilan, viniltrietoxisilan, feniltrietoxisilan, dodeciltrietoxisilan și alții.

Cromogenii neionici pot fi coloranți de dispersie, în special dintre cei care au în structură grupe hidroxietil, cum ar fi: Roșu de Dispersie 1 (Cl. 11110), Roșu de Dispersie 5 (Cl. 11215), Roșu de Dispersie 7 (Cl. 11150), Roșu de Dispersie 13 (Cl. 11115), Roșu de Dispersie 16 (Cl. 11225), Roșu de Dispersie 17 (Cl. 11210), Roșu de Dispersie 19 (Cl. 11130), Portocaliu de Dispersie 5 (11100), Violet de Dispersie 12 (Cl. 11120), Violet de Dispersie 13 (Cl. 11195), Violet de Dispersie 24 (Cl. 11200), Brun de Dispersie 1 (Cl. 11152), pentru vopsire ca hibrizi de ordinul I și derivați funcționali obținuți în urma reacției acestor cromogeni cu 3-izocianatopropiltrietoxisilan, având formula 1:



în care: X=H,OH,NO₂,Cl; Y=H,NO₂; Z=H,Cl,Br; Q=H,CH₃,Cl; R=CH₃,C₂H₅,n-C₄H₉, CH₂CH₂OCONHCH₂CH₂CH₂Si(OC₂H₅)₃ pentru vopsirea ca hibrizi de ordinul II.

Cromogenii neionici sunt fie înglobați în matricea anorganică (hibrid de ordinul I), fie legați chimic de aceasta (hibrid de ordinul II), hibridul format fiind legat covalent de grupările funcționale existente în structura fibrelor textile.

Catalizatorul acid poate fi ales dintre: acid clorhidric, acid sulfuric, acid p-toluensulfonic, acid formic, acid acetic, acid trifluoracetic și alții.

Solventul poate fi ales dintre: metanol, etanol, 2-propanol, etilenglicol, propilenglicol, glicerina și alții.

Agentul de reticulare poate fi ales dintre: izopropoxid de staniu, izopropoxid de titan, izopropoxid de zirconiu, izopropoxid de aluminiu, izopropoxid de molibden, izopropoxid de fier, izopropoxid de zinc și alții.

Agentul de complexare poate fi ales dintre: anhidridă ftalică, anhidridă maleică, ester acetilacetic, acetilacetonă, benzoilacetonă și alții.

Solventul auxiliar poate fi ales dintre: acetonă, metiletilcetonă, tetrahidrofuran, 1,4-dioxan, N,N-dimetilformamidă, N-metilpirolidonă și alții.

Procedee conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- micșorarea costurilor produselor textile prin reducerea cheltuielilor materiale, energetice și de manoperă pentru operația de vopsire prin reducerea timpului de vopsire la o singură etapă, cu utilizarea aparaturii de vopsire uzuale și a unei singure clase de coloranți, respectiv coloranți neionici, coloranți relativ ieftini;

- reducerea cheltuielilor pentru epurarea eventualelor flote reziduale și a apelor de spălare, hibrizii organic-anorganici ai coloranților neionici formați în timpul procesului sol-gel fiind insolubili în apă.

Se prezintă în continuare, 8 exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1. O țesătură din fibre celulozice de 10 g se impregnează cu 50 g flotă care conține 10 g tetraetilortosilicat, 1 g 3-cloropropiltrietoxisilan, 2,5 g metiltrietoxisilan, 0,25 g Roșu de Dispersie 1 (Cl. 11110), 0,05 g acid clorhidric, 15 g 2-propanol, 0,5 g izopropoxid de titan, 0,2 g anhidridă ftalică, 5,5 g tetrahidrofuran și 15 g apă, se stoarce uniform la un

grad de retenție al flotei de 80%, se usucă la temperatura de 20-25°C, timp de 2 h și se termofixează o oră la 120°C. Se îndepărtează hibridul organic-anorganic nefixat pe fibră prin spălare cu apă curgătoare, după care epruvetele sunt supuse testului de rezistență la spălare. Se obțin materiale vopsite uniform în nuanțe de roșu, rezistențele vopsirilor la spălare determinate conform standardelor ISO fiind 3 pentru schimbarea culorii, 3-4 pentru cedarea pe lână și 4-5 pentru cedarea pe bumbac.

Exemplul 2. O țesătură din fibre proteice de 10 g se impregnează cu 50 g flotă care conține 10 g tetraetilortosilicat, 4 g 3-cloropropiltrimetoxisilan, 2,5 g octiltriethoxisilan, 0,25 g Violet de Dispersie 12 (11120), 0,05 g acid formic, 12,5 g etanol, 1 g izopropoxid de staniu, 0,7 g anhidridă maleică, 6,5 g 1,4-dioxan și 12,5 g apă, se stoarce uniform la un grad de retenție al flotei de 100%, se usucă la temperatura de 20-25°C, timp de 2 h și se termofixează, timp de 10 min la 110°C. Se îndepărtează hibridul organic-anorganic nefixat pe fibră prin spălare cu apă curgătoare, după care epruvetele sunt supuse testului de rezistență la spălare. Se obțin materiale vopsite uniform în nuanțe de violet, rezistențele vopsirilor la spălare determinate conform standardelor ISO fiind 4 pentru schimbarea culorii, 4 pentru cedarea pe lână și 4 pentru cedarea pe bumbac.

Exemplul 3. O țesătură din fibre poliesterice de 10 g se impregnează cu 50 g flotă care conține 12,5 g tetraetilortosilicat, 5 g 3-glicidoxipropiltriethoxisilan, 1 g feniltriethoxisilan, 0,5 g Roșu de Dispersie 17 (Cl. 11210), 0,1 g acid acetic, 10 g metanol, 0,75 g izopropoxid de titan, 0,15 g benzoilacetona, 2,5 g tetrahidrofuran și 17,5 g apă, se stoarce uniform la un grad de retenție al flotei de 60%, se usucă la temperatura de 20-25°C, timp de 2 h și se termofixează o oră la 120°C. Se îndepărtează hibridul organic-anorganic nefixat pe fibră prin spălare cu apă curgătoare, după care epruvetele sunt supuse testului de rezistență la spălare. Se obțin materiale vopsite uniform în nuanțe de roșu, rezistențele vopsirilor la spălare determinate conform standardelor ISO fiind 4 pentru schimbarea culorii, 3 pentru cedarea pe lână și 4-5 pentru cedarea pe bumbac.

Exemplul 4. O țesătură din fibre celulozice de 10 g se impregnează cu 50 g flotă care conține 12,5 g tetraetilortosilicat, 3,5 g 3-cloropropiltriethoxisilan, 10 g feniltriethoxisilan, 1 g Roșu de Dispersie 1 (Cl. 11110), 0,2 g acid clorhidric, 9,5 g etanol, 1,5 g izopropoxid de titan, 0,3 g anhidridă ftalică, 4 g tetrahidrofuran și 7,5 g apă, se stoarce uniform la un grad de retenție al flotei de 80%, se usucă la temperatura de 20-25°C, timp de 2 h și se termofixează o oră la 120°C. Se îndepărtează hibridul organic-anorganic nefixat pe fibră prin spălare cu apă curgătoare, după care epruvetele sunt supuse testului de rezistență la spălare. Se obțin materiale vopsite uniform în nuanțe de roșu, rezistențele vopsirilor la spălare determinate conform standardelor ISO fiind 4 pentru schimbarea culorii, 4 pentru cedarea pe lână și 4-5 pentru cedarea pe bumbac.

Exemplul 5. O țesătură din fibre proteice de 10 g se impregnează cu 50 g flotă care conține 15 g tetraetilortosilicat, 4 g 3-izocianatopropiltrimetoxisilan, 5 g feniltriethoxisilan, 1,25 g Portocaliu de Dispersie 5 (Cl. 11100), 0,1 g acid formic, 7,5 g etanol, 0,65 g izopropoxid de staniu, 1,5 g anhidridă maleică, 5 g N,N-dimetilformamidă și 10 g apă, se stoarce uniform la un grad de retenție al flotei de 100%, se usucă la temperatura de 20-25°C, timp de 2 h și se termofixează, timp de 10 min la 110°C. Se îndepărtează hibridul organic-anorganic nefixat pe fibră prin spălare cu apă curgătoare, după care epruvetele sunt supuse testului de rezistență la spălare. Se obțin materiale vopsite uniform în nuanțe de portocaliu, rezistențele vopsirilor la spălare determinate conform standardelor ISO fiind 3-4 pentru schimbarea culorii, 4 pentru cedarea pe lână și 4-5 pentru cedarea pe bumbac.

Exemplul 6. O țesătură din fibre poliesterice de 10 g se impregnează cu 50 g flotă care conține 22,5 g tetraetilortosilicat, 5 g 3-cloropropiltriethoxisilan, 2 g metiltriethoxisilan, 2 g Roșu de Dispersie 17 (Cl. 11210), 0,25 g acid trifluoroacetic, 6,25 g propilenglicol, 1,5 g izopropoxid de titan, 0,5 g anhidridă maleică, 2,5 g metiletilcetonă și 7,5 g apă, se stoarce uniform la un grad de retenție al flotei de 60%, se usucă la temperatura de 20-25°C, timp de 2 h și se termofixează o oră la 120°C. Se îndepărtează hibridul organic-anorganic nefixat pe fibră prin spălare cu apă curgătoare, după care epruvetele sunt supuse testului de rezistență la spălare. Se obțin materiale vopsite uniform în nuanțe de roșu, rezistențele vopsirilor la spălare determinate conform standardelor ISO fiind 4 pentru schimbarea culorii, 3-4 pentru cedarea pe lână și 4-5 pentru cedarea pe bumbac.

Exemplul 7. O țesătură de amestec din fibre poliesterice și fibre celulozice (PES/Bbc -67/33) de 10 g se impregnează cu 50 g flotă care conține 14 g tetraetilortosilicat, 5 g 3-glicidoxipropiltriethoxisilan, 3,5 g octiltriethoxisilan, 1 g Roșu de Dispersie 19 (Cl. 11130), 0,2 g acid acetic, 10 g etanol, 2 g izopropoxid de titan, 2 g anhidridă ftalică, 5,3 g N,N-dimetilformamidă și 7 g apă, se stoarce uniform la un grad de retenție al flotei de 60%, se usucă la temperatura de 20-25°C, timp de 2 h și se termofixează o oră la 120°C. Se îndepărtează hibridul organic-anorganic nefixat pe fibră prin spălare cu apă curgătoare, după care epruvetele sunt supuse testului de rezistență la spălare. Se obțin materiale vopsite uniform în nuanțe de roșu, rezistențele vopsirilor la spălare determinate conform standardelor ISO fiind 4 pentru schimbarea culorii, 4 pentru cedarea pe lână și 4-5 pentru cedarea pe bumbac.

Exemplul 8. O țesătură din fibre celulozice de 10 g se impregnează cu 50 g flotă care conține 12,5 g tetraetilortosilicat, 3,5 g 3-cloropropiltriethoxisilan, 9 g feniltriethoxisilan, 2 g 3'-triethoxisililpropilcarbammat de 2-{etil-[4-(4-nitrofenilazo)-fenil]-amino}etil, 0,2 g acid clorhidric, 9,5 g etanol, 1,5 g izopropoxid de titan, 0,3 g anhidridă ftalică, 4 g tetrahidrofuran și 7,5 g apă, se stoarce uniform la un grad de retenție al flotei de 80%, se usucă la temperatura de 20-25°C, timp de 2 h și se termofixează o oră la 120°C. Se îndepărtează hibridul organic-anorganic nefixat pe fibră prin spălare cu apă curgătoare, după care epruvetele sunt supuse testului de rezistență la spălare. Se obțin materiale vopsite uniform în nuanțe de roșu, rezistențele vopsirilor la spălare determinate conform standardelor ISO fiind 4 pentru schimbarea culorii, 4-5 pentru cedarea pe lână și 4-5 pentru cedarea pe bumbac.

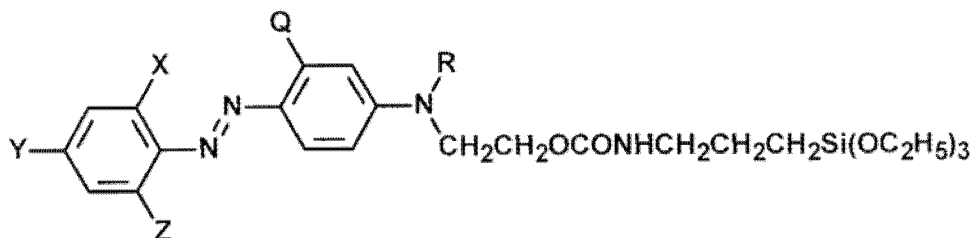
Revendicări

1. Procedeu de vopsire a materialelor textile din fibre naturale și sintetice, ca atare sau în amestec, constând în impregnare, uscare, termofixare și clătire cu apă curgătoare, **caracterizat prin aceea că** impregnarea se realizează, din baie unică, cu o flotă care conține 20-60% tetraetilortosilicat, 1-15% agent de ancorare, 1-30% agent de modificare, 0,1-5% cromogen neionic, 0,05-0,5% catalizator acid, 10-40% solvent, 0,5-5% agent de reticulare, 0,5-5% agent de complexare, 5-20% solvent auxiliar și 10-40% apă, gradul de preluare fiind de 60-100%, uscarea se realizează la temperatura de 20-25°C, timp de 2 h, iar termofixarea se realizează la temperatura de 100-140°C, timp de 10-60 min.

2. Procedeu de vopsire, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** agentul de ancorare este ales dintre: 3-cloropropiltriethoxisilan, 3-cloropropiltrimetoxisilan, 3-glicidoxipropiltriethoxisilan, 3-glicidoxipropiltrimetoxisilan, 3-izocianatopropiltriethoxisilan, 3-izocianatopropiltrimetoxisilan, 3-aminopropiltriethoxisilan, 3-aminopropiltrimetoxisilan.

3. Procedeu de vopsire, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** agentul de modificare este ales dintre: metiltriethoxisilan, octiltriethoxisilan, 3-mercaptopropiltriethoxisilan, 3-mercaptopropiltrimetoxisilan, 3-acriloxipropiltriethoxisilan, 3-acriloxipropiltrimetoxisilan, viniltriethoxisilan, feniltriethoxisilan, dodeciltriethoxisilan.

4. Procedeu de vopsire, conform revendicării 1 **caracterizat prin aceea că** alegerea cromogenului neionic se face dintre: Roșu de Dispersie 1, Roșu de Dispersie 5, Roșu de Dispersie 7, Roșu de Dispersie 13, Roșu de Dispersie 16, Roșu de Dispersie 17, Roșu de Dispersie 19, Portocaliu de Dispersie 5, Violet de Dispersie 12, Violet de Dispersie 13, Violet de Dispersie 24, Brun de Dispersie 1 pentru vopsirea ca hibrizi de ordinul I și derivați funcționali obținuți în urma reacției acestui cromogen cu 3-izocianatopropiltriethoxisilan, având formula 1:



în care: X=H,OH,NO₂,Cl; Y=H,NO₂; Z=H,Cl,Br; Q=H,CH₃,Cl; R=CH₃,C₂H₅,n-C₄H₉, CH₂CH₂OCONHCH₂CH₂CH₂Si(OC₂H₅)₃ pentru vopsirea ca hibrizi de ordinul II.

5. Procedeu de vopsire, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** alegerea catalizatorului acid se face dintre: acid clorhidric, acid sulfuric, acid p-toluensulfonic, acid formic, acid acetic, acid trifluoracetic.

6. Procedeu de vopsire, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** solventul poate fi ales dintre: metanol, etanol, izopropanol, etilenglicol, propilenglicol, glicerină.

7. Procedeu de vopsire, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** agentul de reticulare este ales dintre: izopropoxid de staniu, izopropoxid de titan, izopropoxid de zirconiu, izopropoxid de aluminiu, izopropoxid de molibden, izopropoxid de fier, izopropoxid de zinc.

8. Procedeu de vopsire, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** agentul de complexare poate fi ales dintre: anhidridă ftalică, anhidridă maleică, ester acetilacetic, acetilacetonă, benzoilacetonă. 1
3

9. Procedeu de vopsire, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** solventul auxiliar poate fi ales dintre: acetonă, metiletilcetonă, tetrahidrofuran, 1,4-dioxan, N,N-dimetil-formamidă, N-metilpirolidonă. 5

