ISSN 1642 - 5065

STOWARZYSZENIE POLSKICH CHEMIKÓW KOLORYSTÓW

INFORMATOR CHEMIKA KOLORYSTY

ROK 2021 NR 38

Dziękując za owocną współpracę,
życzymy Państwu
aby Nowy Rok 2022
był rokiem sukcesów,
a zbliżające się
Święta Bożego Narodzenia
upłynęły w miłej,
rodzinnej atmosferze.
Rada Stowarzyszenia
Polskich Chemików Kolorystów
i Zarząd Fundacji
Rozwoju Polskiej Kolorystyki
2022

Łukasiewicz
Instytut
Włókiennictwa

Wesołych Świąt

Święta Bożego Narodzenia to czas radości i spokoju
spędzony w gronie najbliższych.
Niech więc atmosfera świąt, wyzwoli w nas to co najlepsze
i da motywację do podejmowania wyzwań Nowego Roku.

Dziękując za dotychczasową współpracę,
zapraszamy do tworzenia nowego oblicza włókiennictwa
poprzez realizację wspólnych projektów.

Wesołych Świąt oraz wszelkiej pomyślności
w Nowym 2022 roku
życzy
Łukasiewicz - Instytut Włókiennictwa

Zdrowych, spokojnych i pogodnych
Świąt Bożego Narodzenia
oraz
szczęśliwego Nowego Roku
życzą pracownicy
TC
KOLOR
MERITUM
www.tckolor.pl

STOWARZYSZENIE POLSKICH CHEMIKÓW KOLORYSTÓW

FUNDACJA ROZWOJU POLSKIEJ KOLORYSTYKI

Afiliowane przy International Federation
of Associations of Textile Chemists and Colourists

INFORMATOR CHEMIKA KOLORYSTY

Rok 2021 **nr 38**

ZESPÓŁ REDAKCYJNY:
inż. Włodzimierz Dominikowski –
redaktor naczelny
dr inż. Bogumił Gajdzicki
mgr inż. Alicja Kawiorska
mgr inż. Stanisław Pruś
mgr inż. Izabela Oleksiewicz

REDAKCJA:
STOWARZYSZENIE POLSKICH
CHEMIKÓW KOLORYSTÓW
90-007 Łódź, Pl. Komuny Paryskiej 5a
tel. 42 632-89-67
fax 42 632-50-03
www.kolorysci.org.pl
e-mail: kolorysci@kolorysci.org.pl

KOMITET NAUKOWY:
dr inż. Kazimierz Blus
prof. dr hab. inż. Wojciech Czajkowski
dr inż. Bogumił Gajdzicki
prof. dr hab. inż. Jerzy Szadowski
dr inż. Włodzimierz Szczepaniak

WYDAWCA:
FUNDACJA ROZWOJU
POLSKIEJ KOLORYSTYKI
90-007 Łódź, Pl. Komuny Paryskiej 5a
tel. 42 632-89-67
fax 42 632-50-03
www.kolorysci.org.pl
e-mail: kolorysci@kolorysci.org.pl
nakład: 180 egzemplarzy

Przygotowanie edycji bieżącego
numeru Informatora Chemików Kolorystów:
mgr inż. Stanisław Pruś

SPIS TREŚCI: *5*

1. Materiały włókiennicze o właściwościach hydrofobowych
Emilia Śmiechowicz *9*
2. Barwienie i wykończenie syntetyków „fully fashioned". Epizod czy dyscyplina olimpijska w historii dziewiarstwa?
Krystyna Chrzanowska *12*
3. Komentarz do artykułu *„Barwienie i wykończenie syntetyków „fully fashioned". Epizod czy dyscyplina olimpijska w historii dziewiarstwa?*
Włodzimierz Dominikowski *19*
4. Referaty z XXV Kongresu IFATCC cd.
- Budowa pomostów między gospodarką o obiegu zamkniętym, a biogospodarką
- Elektrochemia zastosowana dla czystych produkcji przemysłowych w przemyśle tekstylnym
- Badania wpływu stosowania enzymu na efekt wykończenia tkaniny dżinsowej
Bogumił Gajdzicki *23*
5. Sylwetki znanych polskich kolorystów – Ludwika Mamińska *32*
6. Barwniki do barwienia włókien poliestrowych
A. Antczak, J. Klencka, L. Mamińska, J. Wróblewski *33*
7. Bogdan Młynarski (1936-2021) *45*
8. Doc. dr inż. Włodzimierz Szczepaniak kończy 90 lat *48*

Informacje:
1. Fundacja Rozwoju Polskiej Kolorystyki - materiały do badań *50*

Życzenia świąteczne:
1. Stowarzyszenie Polskich Chemików Kolorystów *2*
2. Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Włókiennictwa *3*
3. TC Kolor *4*
4. Tanachem Edyta Grzanka *6*
5. VELACORP Sp. z o.o *7*
6. Olea Polska Sp. z o.o. *8*
7. Thorex/Texchem *51*
8. Barbara Lechtańska *52*
9. Janis Sp. z o.o. Sp. K. *53*
10. Swisscolor *54*
11. ZW. Biliński Sp. j. *55*

DRUK:
PIKTOR Szlaski i Sobczak Spółka Jawna
93-231 Łódź, ul. Tomaszowska 27

WESOŁYCH ŚWIĄT
I SZCZĘŚLIWEGO NOWEGO ROKU

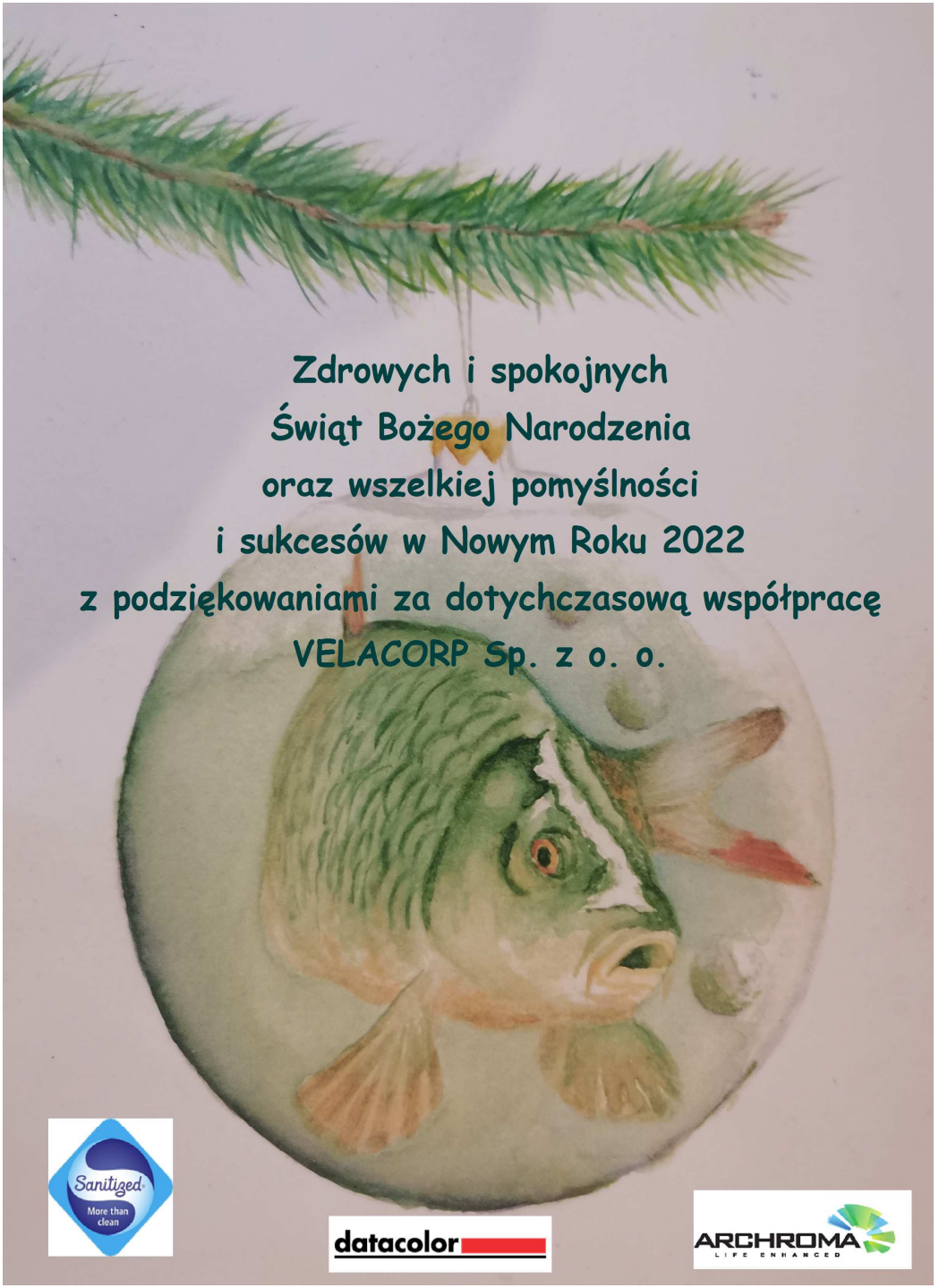
Z okazji Świąt Bożego Narodzenia oraz zbliżającego się Nowego Roku
pragniemy serdecznie podziękować za dotychczasową współpracę
oraz złożyć Naszym Klientom, Przyjaciołom i Sympatykom
moc gorących życzeń, zdrowia, szczęścia i wszelkiej pomyślności

Życzenia składa zespół Tanahem

www.tanatexchemicals.com

TANACHEM

an official partner of TANATEX CHEMICALS


Zdrowych i spokojnych
Świąt Bożego Narodzenia
oraz wszelkiej pomyślności
i sukcesów w Nowym Roku 2022
z podziękowaniami za dotychczasową współpracę
VELACORP Sp. z o. o.
Sanitized
More than clean
datacolor
ARCHROMA
LIFE ENHANCED

Oczekując na zbliżające się Święta Bożego Narodzenia
i Nowy Rok 2022
żegnamy minione miesiące.
Pełni nadziei spoglądamy w przyszłość.
Pragniemy przeżyć niepowtarzalne chwile pokoju i wzajemnej bliskości.
Dużo zdrowia, pogody ducha, spełnienia wszystkich marzeń,
zawodowej satysfakcji i wielu sukcesów
życzy
firma OLEA Polska Sp. z o.o.

Materiały włókiennicze o właściwościach hydrofobowych

Emilia Śmiechowicz,
Politechnika Łódzka, Katedra Inżynierii Mechanicznej, Informatyki Technicznej
i Chemii Materiałów Polimerowych
ul. Żeromskiego 116 90-924 Łódź

Streszczenie

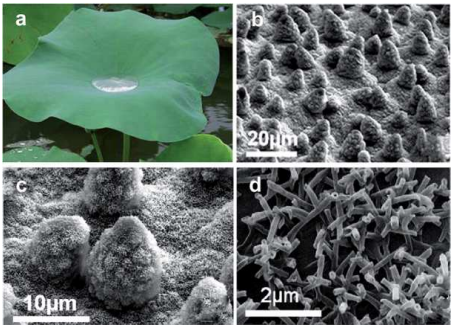
W niniejszym artykule przedstawiono przykłady modyfikacji włókien i wyrobów włókienniczych związkami o właściwościach hydrofobowych.

Wprowadzenie

Powszechnie wiadomo, że zwilżalność wodą materiałów włókienniczych zależy od składu chemicznego, jak również geometrycznej mikrostruktury powierzchni materiału. Wykończenie hydrofobowe (wodoodporne), w odróżnieniu od wykończenia wodoszczelnego, zmniejsza zwilżalność wyrobu, przy jednoczesnym zachowaniu jego przepuszczalności dla powietrza oraz dla pary wodnej. Trudności w określeniu stopnia zwilżalności określonego materiału tekstylnego wynikają z niejednorodnego charakteru powierzchni włókien, rodzaju surowca włókien, jak również rzeczywistej konstrukcji otrzymanego materiału włókienniczego. W przypadku wielu zastosowań zdolność danego materiału włókienniczego do wykazania wodoodporności (niskiej zwilżalności) jest pożądana, a wręcz niezbędna do pełnienia danej roli w życiu człowieka. Potencjalne zastosowania wodoodpornych tekstyliów szczególnie obejmują: odzież przeciwdeszczową, ochronną, sportową jak również tkaniny do zastosowań tapicerskich [1, 2].

Definicja hydrofobowści i jej przykłady w przyrodzie

Jednym z wysoce hydrofobowych, naturalnych materiałów hydrofobowych są liście lotosu, które należą do grupy materiałów superhydrofobowych i samooczyszczających. Barthlott i Ehler (1977) odkryli w 1990 roku, że właściwości samooczyszczania liści lotosu wynikają z wysokiej gęstość drobnych wypustek powierzchniowych liści. Bliższe spojrzenie na powierzchnię liścia lotosu ujawnia swoją wyjątkowość strukturalną, która wynika z połączenia nano i mikrochropowatej powierzchni z dodatkiem kanalików woskowych, pełniących rolę obniżania napięcia powierzchniowego. Zjawisko to znane jest jako „efekt liścia lotosu". Podczas gdy nanoszorstkość nie pozwala na wchłonięcie żadnej cząsteczki wody na powierzchni, krople wody osiadają na nanowypustkach i spływają z powierzchni liścia, jednocześnie usuwając kurz podczas ruchu [1, 3]. Rysunek 1 przedstawia mikro- i nanostrukturę liści lotosu.

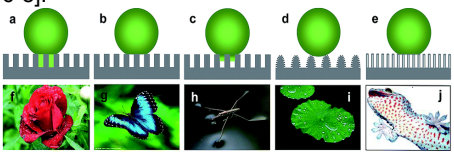


Rys. 1. Liście lotosu: zjawisko samooczyszczania (a) i powiązane mikrostruktury obserwowane w skaningowej mikroskopii elektronowej (b), występy (c) i znajdujące się na nich kanaliki woskowe (d) [4-5]

W celu rozróżnienia różnych stanów superhydrofobowych, zdefiniowano pięć typowych stanów zwilżania (rys. 2 a–e): całkowicie zwilżające powierzchnie superhydrofobowe - stan Wenzela, całkowicie podtrzymujące powietrze superhydrofobowe powierzchnie – stan Cassie metastabilny stan między stanem Wenzel i stanem Cassie (w tym stan „płatka"), powierzchnie w mikro/nanostrukturalny dwupoziomowy stan „loto-

su" i częściowe zwilżanie stan „gekon". Natura dostarcza również kilku przykładów anizotropowej superzwilżalności. Na przykład kropelki wody łatwo toczą się wzdłuż kierunku równoległego do krawędzi liścia ryżu, ale nie w kierunku prostopadłym. Podobnie jak liście ryżu, motyle skrzydełka (rys. 2g) wykazują również anizotropowe stany superhydrofobowe toczenia.

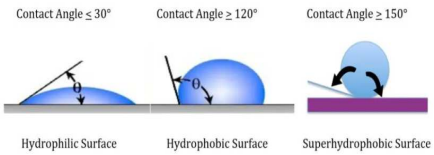
Oprócz tych przykładów superhydrofobowych o niskiej adhezji, niektóre organizmy dostarczają również przykłady o właściwościach superhydrofobowych o wysokiej przyczepności, takich jak gekon (rys. 2j) [4, 6-8].



Rys. 2. Pięć typowych przypadków dla powierzchni zapobiegających zwilżaniu (a: stan Wenzela; b: stan Cassie; c: stan Wenzela-Cassie; d: stan „lotosu"; e: stan „gekona") i kilka typowych zjawisk występujących w naturze (f: płatek; g: motyl; h: strider; i: liść lotosu; j: gekon) [4].

Superhydrofobowe cechy wielu materiałów są także szeroko badane pod kątem samooczyszczania, antyzaparowaniu/oszronieniu, separacja oleju/wody i antybioadhezji [4].

Hydrofobowość mierzy się kątem powierzchni kropli wody, im wyższy kąt, tym wyższa hydrofobowość. Powierzchnie o kącie zwilżania 90° lub mniejszym nazywane są hydrofilowymi, te o 90 ° do 150 ° są superhydrofobowe, a te powyżej 150 ° i nazywane są ultrahydrofobowymi (rys. 2) [9].

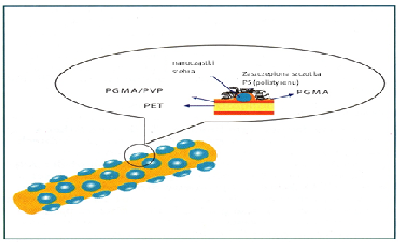


Rys. 3. Typowe różnice między kątami powierzchni hydrofobowych, supehydrofobowych i hydrofilowych [9]

Jako superhydrofobową uważa się powierzchnię o statycznym kącie wody θ_{CA} > 150 ° i kącie ślizgu θ_{SA} < 10. Według równania Younga kąt ślizgu θ_{SA} < 10 jest określany jako superhydrofobowy [4].

Przykłady modyfikacji włókien i tkanin w kierunku nadawania im właściwości hydrofobowych

Naukowcy z Clemson University opracowali wykończenie pozwalające na uzyskanie ultra hydrofobowych tekstyliów nazwanych „tekstyliami z efektem lotosu", co pokazano na rys. 3. W tym przypadku tkaninę PET pokryto kilkoma warstwami różnych związków: PGMA/PVP (polimetakrylan glicyny/polivinylopirydyna), PGMA napawane roztworem srebra i polistyrenu.



Rys. 4. Schematyczne przedstawienie efektu do lotosu przy użyciu nanocząstek srebra [1]

Wang i in. otrzymali superamfifobową tkaninę o znaczącym działaniu samonaprawiającym się przed uszkodzeniami fizycznymi i chemicznymi za pomocą dwustopniowej mokrej kąpieli chemicznej. Jak tkaninę zanurzono w roztworze nanocząstek krzemionki modyfikowanej powierzchniowo fluoroalkilem przez 5 miut, a następnie powleka w roztworze fluorowanego decylopoledrycznego oligomerycznego silsekwioksanu (FD-POSS) i fluoroalkilosilanu (FAS) [7].

Podobnie, Xu i współpracownicy z powodzeniem przygotowali superamfifobową tkaninę bawełnianą o zwiększonej stabilności. Kawałek tkaniny bawełnianej zanurzono w wodnym roztworze chitozanu w celu zakotwiczenia grup aminowych na włóknie ba-

wełny. Próbkę następnie osadzono w nanocząstkach krzemionki. Solidną strukturę uzyskano poprzez naprzemienne osadzanie klastrów ormosilu na bawełnianej powierzchni wstępnie pokrytej chitozanem. Ostatecznie, superamfifobowa tkanina bawełniana została skonstruowana poprzez modyfikację 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorodecylotrietoksysilanem (PFDTES) w celu obniżenia energii powierzchniowej. Zgodnie z przewidywaniami hierarchiczna struktura modyfikacji powierzchni bawełny i celulozy z niską energią powierzchniową wykazuje doskonałe właściwości przeciwzwilżające [10].

Podsumowanie

Zainspirowani naturą naukowcy nadal pracują nad opracowywaniem wysokiej jakości struktur hydrofobowych z uwagi na możliwości ich wykorzystywania w wielu gałęziach przemysłu. Nieocenioną zaletą jest także stosowanie tego typu materiałów do produkcji odzieży wierzchniej i przeciwdeszczowej. Prowadzone prace badawcze zmierzają do uzyskania materiałów włókienniczych o właściwościach superamfifobowych, samooczyszczających, chroniących przed promieniowaniem UV, jak również implantów antybakteryjno/biologicznych [4].

Artykuł recenzowany

Literatura:

[1] K. Ramaratnam et al., AATCC Review, 1, 42-47, 2008.
[2] Heywood, D., Textile Finishing, Society of Dyers and Colourists, pp. 187, 2003.
[3] Barthlott W and Ehler N 1977 Tropische und subtropische Pflanzenwelt. Akad. Wiss. Lit. Mainz 19 110
[4] Shuhui Li et al. J. Mater. Chem. A, 2017, 5, 31
[5] K. Koch, B. Bhushan and W. Barthlott, Prog. Mater. Sci., 2009, 54, 137.
[6] S. Wang and L. Jiang, Adv. Mater., 2007, 19, 3423
[7] L. Feng, S. H. Li et al., 2002, 14, 1857.
[8] K. Autumn, et al., Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., 2002, 99, 12252.
[9] https://fngprecision.com/hydrophobic-coating/ (dostęp 21.09.2021)
[10] B. Xu , Y. Y. Ding , S. B. Qu and Z. S. Cai , Appl. Surf. Sci., 2015, 356 , 951

Barwienie i wykończenie syntetyków „fully fashioned". Epizod czy dyscyplina olimpijska w historii dziewiarstwa?

Krystyna Chrzanowska

Pamięci Józefa Przybylaka
(1921-1983)

Która kobieta w siermiężnych latach 60-tych ubiegłego wieku nie marzyła o bistorowym bliźniaku z ażurem na kamizelce? A w wersji dla panów nie byłaż to koszulka polo z tego jakże praktycznego surowca?

Szkic – Zofia Kotłowska

Potencjalnymi klientami była większość mieszkańców RWPG, olbrzymi rynek zbytu! Moda na takie ubiory przyszła z Wielkiej Brytanii wylansowana przez producenta maszyn dziewiarskich Bentley Cotton. Wyroby z tych maszyn nazwano w ich ojczyźnie „fully fashioned", czyli „w pełni wymodelowane".

Polski tłumacz (tłumacze) zrobili z tego „wyroby odpasowane", co brzmiało wprawdzie produkcyjniej, ale było pozbawione uroku jaki niosło ze sobą drugie znaczenie angielskiego określenia, czyli „krzyk mody". Produkcja z jednej głowicy, zwykle 16 głowicowych kotonów Bentleya, były to kompletne „odpasowane" 4 elementy wyrobu: przód, tył, rękaw lewy i prawy „zaczęte" ściągaczami wykonanymi uprzednio na skoordynowanych maszynach. Osobno na maszynach płaskich wykonywano też dodatki: plisy, lamówki, kołnierze i kieszenie w szalach. Główna idea, mająca stanowić o zaletach tej technologii, to uniknięcie fazy krojenia podstawowego, zminimalizowanie odpadów produkcyjnych i duża wydajność.

Z dziewiarni wykonane elementy i szale dodatków przekazywano do szwalni 1-szej, gdzie po wstępnym skonfekcjonowaniu i stworzeniu zleceń produkcyjnych kierowano je do wykończenia lub procesu połączonego z barwieniem w przypadku wyrobów surowobiałych na oddział farbiarni.

O tej części produkcji z olimpijskich kotonów będzie mowa w artykule. Bo chociaż w okresie bumu inwestycyjnego lat 70-tych w maszyny dziewiarskie tego typu wyposażono kilka innych zakładów w branży, to barwienie syntetyków w tej formie podjęła jedynie „Olimpia".

Farbiarnia na Zdrowiu

Farbiarnia mieściła się w starym parterowym budynku z wrotami otwieranymi wprost na długie podwórko. Miała własną kotłownię opalaną złej jakości miałem i dwie studnie z wodą o twardości 16° N i zawartości żelaza 20 mg w litrze. O załodze tego oddziału w Centrali na Piotrkowskiej mawiano „Ci z pola".

Zatrudnienie w 1970 roku wynosiło 160 osób. Praca była trzyzmianowa, podczas doby barwiono około 3 tony syntetyków:

- poliamidu w wersji modylon A i P,
- poliakrylonitrylu – anilany,
- i poliestrów – elastoru i bistoru.

Surowce te pochodziły od producentów krajowych. PA i PES wstępnie kędzierza-

wiono metodą fałszywego skrętu, a w przypadku bistoru i modylonu P przeprowadzano teksturowanie dwuetapowe z parowaniem w drugiej fazie.

Szefem farbiarni na ulicy Konstantynowskiej był pan Józef Przybylak, jeden z najlepszych wykończalników-praktyków w tym czasie i niekwestionowany pionier w dziedzinie tu omawianej.

W 1938 roku skończył on Technikum Włókiennicze w Łodzi i dobrze znał techniczny język niemiecki. Cieszył się dużym uznaniem wśród technologów z barwiarskich firm zagranicznych i wśród swoich przełożonych – z Ministerstwa Przemysłu Włókienniczego, Zjednoczenia Przemysłu Dziewiarskiego i Centralnego Laboratorium Dziewiarstwa. Dlatego też w farbiarni na ulicy Konstantynowskiej w 1970 roku postanowiono dokonać pierwszej próby ubarwienia pod ciśnieniem w aparacie laboratoryjnym firmy Callebaut de Blicquy o ładowności 2 kg (10 sztuk) wyrobów z bistoru na kolor ciemny bez użycia przenośnika. Lab-o-mat był walczakiem o pojemności 100 l, z wałem centralnie mieszającym kąpiel łopatkami, ryglowanym zębatą obręczą z zewnątrz. Rygiel ten, niestety nie wytrzymał rosnącego ciśnienia i presji spojrzeń dostojnych, zgromadzonych na próbie gości, wraz z zawartością aparaciku przeleciał z hukiem przez kilkudziesięciometrową salę wykończalni, nie powodując na szczęście żadnych strat w ludziach, minimalne w wyposażeniu tej sali. Aparat zareklamowano, usterkę usunięto, a dalej – dzięki szefowi farbiarni na ulicy Konstantynowskiej – było już tylko lepiej.

Park maszynowy barwiarni na Zdrowiu stanowiły:

- 4 barwiarki łopatkowe atmosferyczne Oval, ładowność 100 kg, krotność kąpieli 1:40;
- 3 barwiarki ciśnieniowe Pan-o-mat, ładowność 60 kg, krotność kąpieli jak wyżej. Zwykle pracowano na nich z nadciśnieniem 0,7 atn ze względu na przedłużające się prace Urzędu Dozoru technicznego przy udzieleniu pozwolenia na eksploatację przy maksymalnym nadciśnieniu 3 atn;
- wspomniany już Lab-o-mat;
- 2 suszarki bębnowe Dubix.

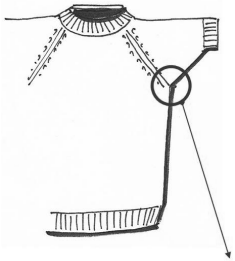
Na wykończalni zainstalowano 9 agregatów Tricoset firmy M. Heliot z Francji. Służyły one do stabilizowania wybarwionych wyrobów przy jednoczesnym osiąganiu ich ostatecznych wymiarów. Takie agregaty zainstalowano także w Centrali na ulicy Piotrkowskiej, gdzie były wykorzystywane do formowania produkcji z przędz kolorowych i do stabilizacji wstępnej.

TRICOSET – dinozaur w wykończeniu „fully fashioned"

Fot. 1. Heliot Type Tricoset Heat Setter Press (https://images.app.goo.gl/nFV28jpgrmD6qvVAA)

Uzyskanie końcowego rozmiaru wyrobu gotowego było w tej produkcji problemem podstawowym. Tabele wymiarów stanowiły integralną część zamówień, a tolerancje wynosiły około 2-3%. Tymczasem rozmiar zależał od bardzo wielu czynników: rodzaju surowca, ścisłości dziania, wykurczu w barwieniu (różnego w ciśnieniu atmosferycznym i w nadciśnieniu), a także od fasonu poszczególnych wyrobów w dostarczonych partiach, a czasem po prostu od błędów ludzkich na długiej drodze do fazy brakowania wyrobu gotowego.

Na dziewiarni bowiem poszczególne elementy oznaczano podczas dziania zagęszczeniem dekowań.



Rozmiar	S – 4	– brak dekowań	/ /
	M – 5	– dwa obok siebie	/ II /
	L – 6	– trzy obok siebie	/ III /
	XL –7	– cztery obok siebie	/ IIII /

Zapobiegało to pomyłkom w kompletowaniu przed zszyciem na szwalni tzw. białej. A potem w każdej fazie przerobu umożliwiało kontrolę poszczególnych sztuk w jednorozmiarowym zleceniu. A stabilność rozmiaru miał zapewnić agregat TRICOSET, znanej szeroko w pończosznictwie francuskiej firmy Maurice Heliot. Uzbrojone w 20 sztuk otwieranych w połowie form z aluminiowej pięcio- milimetrowej blachy, urządzenie to miało gabaryty 6,5 x 1,8 x 3,0 m, z trzema stanowiskami roboczymi:

- zdejmowanie wystabilizowanych sztuk i zakładanie surowych,
- wygładzanie szwów po wstępnym parowaniu, przed wejściem do komory stabilizacyjnej,
- składanie wyrobów po stabilizacji na stole i wiązanie po 20 sztuk w celu ułatwienia transportu do konfekcjonowania.

Na stanowisku 1 znajdowało się 9 kolejnych form, jedna forma w parowniku wstępnym, 9 - w komorze stabilizacyjnej i jedna w prasie końcowej. Ruch form wymuszał napęd łańcuchowy, sterowany z tablicy rozdzielczej. Moc urządzenia – 46 W; płyty prasy grzane elektrycznie, docisk od 0 do 5 kg/cm^2.

Formy do poszczególnych rozmiarosymboli dobierano tak, aby naprężenie dzianiny wynosiło 2-4% w zależności od surowca. Pokazuje to, jak skomplikowana rozmiarowo i kształtowo była „biblioteka" form do wykorzystania. Sama ich wymiana wymagała zaplanowania w czasie zmiany, aby straty z powodu postoju na tę wymianę ograniczyć do minimum. Współczynnik wykorzystania urządzenia, jedynie z tego powodu, wynosił 0,8.

Z czasem produkcja i konserwacja form stały się podstawowym obowiązkiem dla warsztatu mechanicznego „OLIMPII", gdyż należało nadążyć za rozwijającym się zamówiennictwem coraz bardziej skomplikowanych modeli.

Przekaźniki czasowe na tablicy rozdzielczej umożliwiały nastawienie prędkości przesuwu form, a co za tym idzie, długości czasu stabilizacji w komorze. I tak:

Przekaźnik	Pobyt w komorze stabilizacyjnej	Wydajność
10 sek.	400 sek.	180 sztuk/h
15 sek.	500 sek.	145 sztuk/h
20 sek.	600 sek.	120 sztuk/h

Dla poszczególnych surowców, barwionych na Konstantynowskiej, stosowano następujące parametry stabilizacji:

- MODYLON A i P (PA6,6) po odwirowaniu poddawano stabilizacji końcowej:
  - temperatura 140 – 160°C,
  - czas na przekaźniku 10 - 15 sekund,
  - para nasycona wewnątrz komory stabilizacyjnej,
  - prasowanie prasą gorącą z dopływem pary,
  - docisk 1,5 g/cm^2.
- ANILANA (PAN 100%) po barwieniu wstępnie podsuszana w temperaturze 60°C przez 20 min w suszarkach bębnowych:
  - temperatura 100 – 130°C,
  - czas na przekaźniku 10-15 sekund,
  - parowanie wstępne przed stabilizacją,
  - para nasycona wewnątrz komory stabilizacyjnej,
  - prasowanie prasą zimną bez dopływu pary,
  - docisk 0,5 g/cm^2.
- ELASTOR (PES 100%) kędzierzawiony jednoetapowo, stabilizacja wstępna celem uniknięcia trwałych załamków w czasie barwienia:

- temperatura 170°C,
- czas na przekaźniku 10 sekund,
- czynnik stabilizujący – gorące powietrze w komorze.

Stabilizacja końcowa, po barwieniu:
- temperatura 170 - 180 °C,
- czas na przekaźniku 10 - 15 sekund,
- czynnik stabilizujący – gorące powietrze w komorze,
- prasowanie prasą gorącą z dopływem pary i dociskiem 2,5 g/cm^2.

- BISTOR (PES 100%) kędzierzawiony dwuetapowo:

A. stabilizacja wstępna:
- temperatura 170 - 175°C,
- czas na przekaźniku 20 sekund,
- czynnik stabilizujący – gorące powietrze z parą,
- prasowania z parą gorąco, docisk 5 kg/cm^2.

B. Stabilizacja końcowa:
jak dla Elastoru z ewentualnym podwyższeniem temperatury do 185°C.

Jak to z „BORDEM" było…

Jak widać z podanych uprzednio parametrów, działanie temperatury około 180°C i grzanie gorącym powietrzem było dużym zagrożeniem dla trwałości wybarwień wyrobów stabilizowanych końcowo na metalowych formach. Wkrótce zresztą okazało się, że ze względu na błędy w konstrukcji komory stabilizacyjnej, rozkład temperatury nie był prawidłowy. Na górnych krawędziach form temperatura była wyższa o 20-30°C od centralnej części wyrobu. Skutkiem tego były „pręgi" na tych krawędziach, co później stało się przyczyną reklamacji do firmy M. Heliot.

Ale w 1970 roku na Konstantynowskiej dopiero poznawano wszystkie zalety i wady agregatu. Jasne stało się, że w komorze stabilizacyjnej, już niezależnie od jej wad konstrukcyjnych, wyroby przebywały aż 10 minut, co było wielkim zagrożeniem dla trwałości wybarwień nawet najlepiej wyselekcjonowanymi barwnikami zawiesinowymi.

Należy dodać, że w tych czasach zamówiennictwem barwników i ich selekcją dla branży zajmował się Wydział Zaopatrzenia Zjednoczenia we współpracy z „CHEMIKOLOREM". Poszczególne zakłady jedynie zgłaszały swoje potrzeby (kwartalnie? półrocznie?) i czekały na realizację.

Tak narodził się zwyczaj „pożyczek" barwników między różnymi farbiarniami z branży, od „FALI" w Gdańsku do „HANKI" w Legnicy, bo eksport gonił, a scentralizowane dostawy często się opóźniały. Nie był to na szczęście czas morderczej konkurencji, a wspierania się nawzajem w ciężkich czasach oraz miłych, zawodowych przyjaźni.

Jednym z ulubionych sześciu (!) kolorów importerów ze wschodu stało się dla „OLIMPII", „**BORDO"** wg próby: wybarwienie 3% Disperse Violet 32, lekko niuansowany Disperse Yellow 1, pod ciśnieniem, z redukcją i zmiękczaniem.

W laboratorium wydziałowym trwałości wybarwień były badane po procesie barwienia na wyrobach gotowych. Były to trwałości na tarcie suche i mokre oraz pranie. Badania przeprowadzano na całych sztukach, aby uniknąć strat przy wycinaniu próbek, przed stabilizacją końcową, przed wysyłką do ostatecznego konfekcjonowania w Centrali na Piotrkowskiej. Prowadzono rejestr tych badań z ostateczną oceną według szarej skali. Trwałości poniżej normy wykluczały wysyłkę i kwalifikowały zlecenie do poprawki.

A tu już po pierwszym **„BORDZIE"** wg próby odesłano je z wielką awanturą z centrali, gdyż w tym kolorze miały ręce szwaczki 2-giej fazy, co oznaczało, że trwałość na tarcie z pewnością nie była dostateczna. Laboratorium, zalewając się łzami, pokazywało stosowną, dobrą ocenę w rejestrze, ale nie dano temu wiary.

Szef zarządził burzę mózgów, obmyślono z wyjątkowo finezyjną obróbkę czyszczącą i po jej wykonaniu ponownie zbadano trwałości. Były świetne. Towar ponownie wystabilizowano i wysłano na brakowanie, gdyż był to już wyrób gotowy. Tym razem larum podniosły brakarki, które były całe w kolorze bordo. Wysyłka eksportu czekała tylko na to zlecenie. Kierownik działu kontroli jakości, absolwent szkoły dla zasłużonych, przyjechał na Konstantynowską i z groźną miną rzekł wtedy do szefa: „Józek, a może jakieś pranie byś zrobił?"

Ale już wtedy wyjaśnienie wisiało w powietrzu. To 3% Disperse Violet 32 swoją małą cząsteczką, zawsze, w temperaturze stabilizacji końcowej, przełaziło do warstwy zmiękczacza na powierzchni. I znowu burza mózgów się przydała. Odtąd **„BORDO"** prano w rozpuszczalniku w pralnicach przeznaczonych do wykończenia wyrobów kolorowodzianych. Tak poznano i rozwikłano jedną z ostatnich zasadzek naszego bohatera tj. TRICOSETU.

Na pewno był on niezastąpiony w uzyskaniu docelowych wymiarów, ale był też wielki, energochłonny, pracochłonny i trudny w obsłudze technicznej (te przeróbki i konserwacja form!).

Ale cóż – przecież nikt i nic nie jest w końcu doskonałe.

„OLIMPIA II" czy „KALINA"?
Farbiarnia ze Zdrowia na Nowe Sady przeniesiona (1970 – 1974).

W późnych latach 60-tych 4 miliony sztuk rocznej produkcji „OLIMPII" na ulicy Piotrowskiej nie zaspokajało eksportowego popytu. Decyzją Ministerstwa Przemysłu Włókienniczego w 1968 roku rozpoczęto budowę „OLIMPII II" na Nowych Sadach. Inwestycja miała zapewnić podwojenie produkcji.

Centrala na Piotrkowskiej, z pewną obawą, popatrywała na nowotworzony team „tych z pola", tym bardziej, że wkrótce nowa inwestycja została nazwana Zakładami Przemysłu Dziewiarskiego „KALINA", co mogło stanowić zarzewie konkurencji w przyszłości. I faktycznie stało się przyczynkiem do wielu szorstkich przyjaźni między dyrekcjami obu zakładów. Konsekwencje ponosili podwładni.

Decyzją Ministerstwa, a była to propozycja nie do odrzucenia, łącznikiem i antidotum na ewentualne konflikty miała stać się farbiarnia, zwana odtąd Wydziałem Barwiarsko-Wykańczalniczym ZPDz. „KALINA" – dalej zwany WB-W. Tu miano barwić i wykańczać całość produkcji obu zakładów. Przeniesiono ją więc etapowo, z całym dobytkiem do nowej, ultranowoczesnej jak na owe czasy, hali produkcyjnej w „KALINIE". Kafelki błyszczały na ścianach, była sprawna wentylacja, uzdatniona woda o twardości 1°N i zawartości żelaza 0,1 mg/l, pozwolenie wodno– ściekowe, pomieszczenia socjalne całe w boazeriach i sklepik przyzakładowy.

Na gotowe, wybarwione wyroby leżące na świetnych wózkach kwasoodpornych z Nowej Sarzyny nie leciały już kłęby sadzy z kotłowni, co się zdarzało na Zdrowiu, gdy palacz w poniedziałek był w niedyspozycji. Ale też okien nie można było otwierać (sprawność wentylacji!), znaczy się – Pani Kierowniczko - nie było świeżego powietrza. No i ta hegemonia dziewiarzy – od portierów do dyrektorów z obu już stron i z ich naczelną dewizą: „Farbiarnia może wiele zepsuć i wiele naprawić!"; lansowaną zwykle wtedy, kiedy zamiast 7-ek wychodziły im 4-ki (dotyczy rozmiarów wyrobów – przyp. red.).

Montaż maszyn barwiarskich, zarówno przeniesionych jak i nowych, rozpoczęto w „KALINIE" w 1970, kiedy nowe dziewiarnia i konfekcja już zaczęły pracę, a część urządzeń pozostała jeszcze na Konstantynowskiej, aby zachować ciągłość produkcji. Zimą 1971 roku, na terenie przyszłego WB-W, były jeszcze wykopy i sterty piachu – przygotowane pod montaż nowo zakupionych sześciu ciśnieniowych aparatów farbiarskich TOROID firmy S. PEGG. Był to na owe czasy absolutny hit na rynku urządzeń do barwienia wyrobów odpasowanych pod ciśnieniem 3 atn. Pionowe baniaki o dwóch pojemnościach:

- T 65 – pojemność 2400 L, ładowność 60kg - 2 sztuki,
- T 78 – pojemność 3400 L, ładowność 80 kg - 4 sztuki

były posadowione w kanale o głębokości 2,5 m, sterowane półautomatycznie z tablicy rozdzielczej, ogrzewane pośrednio wężownicą parową i wyposażone w centralną pompę mieszającą kąpiel. Ryglowane pokrywami od góry, zapewniały znacznie większe bezpieczeństwo obsługi i ochronę barwionego towaru przed „połamaniem", niż wysłużone Pan-o-maty. Po ich zainstalowaniu w kanale przystąpiono do prób wodnych z UDT, gdyż podobne rozwiązania w zamy-

kaniu aparatów ciśnieniowych nie były w Polsce znane.

Celem lepszego poznania tych aparatów i wdrożenia do produkcji jesienią 1971 roku wysłano do Anglii, ich ojczyzny, dwóch technologów wykończalników, już zatrudnionych w WB-W „KALINY". Firma PEGG znajdowała się w Leicester, a jej barwiarki w dużej usługowej farbiarni opodal.

Obaj delegowani technolodzy okazali się być dziewczynami tuż po studiach, nawet ich odzież robocza była w ogólnie noszonej wtedy wersji mini. Spotkało się to w montowni Pegga z widocznym aplauzem i pomogło przełamać pierwsze lody ze zszokowaną składem delegacji brygadą wąsatych ślusarzy. Należy dodać, że technolodzy nie poczuli się wówczas seksistowsko dyskryminowanymi, ani urażonymi w ich czci niewieściej. A nawet wręcz przeciwnie.

Główne szkolenie odbyło się we wspomnianej farbiarni usługowej opodal Leicester, którą prowadził Polak, lotnik osiadły tam od czasów wojny. Zarządzał on całym obiektem jako manager dbający o finanse, a technologami byli mistrzowie. Szokiem dla delegacji z „KALINY"- całkowicie nastawionej na jeden rodzaj produkcji - było, że farbiarnia przyjmowała z całego regionu wszystko, co dało się ubarwić, od skarpetek poprzez przędzę, wyroby odpasowane i metraż, ze wszystkich dających ubarwić się surowców. Była też odpowiednio zamaszynowiona najróżniejszymi barwiarkami, stabilizatorami, prasami parowymi itd. Był tam też TOROID i osamotniony TRICOSET, bohater poprzedniego rozdziału. Szef farbiarni zdecydowanie preferował jednak poziome prasy parowe z elektrycznie grzanymi płytami górnymi i formami szkieletowymi (w takie wyposażono również później WB-W „KALINY"). Oprócz obserwacji efektów produkcji na Toroidzie delegacja wzięła udział w barwieniu metrażu PES 100% w wersji KREMPLINA, obiektu pożądania elektoratu żeńskiego w PRL-u. Po powrocie sprawozdanie przekazano wszystkim odnośnym władzom, no i przede wszystkim mistrzom barwiarni, a przygotowania do pełnego rozruchu WB-W ruszyły pełna parą.

Na początku 1972 roku ówczesny szef WB-W inż. Konstanty Opyc planował otwarcie na wrzesień. Na jednej z roboczych narad w tej sprawie poprosił swoich technologów, aby urlopy zaplanowali tak, by dać mu możliwość wzięcia kilku dni na wyjazd w Tatry, celem zrelaksowania się przed godziną zero. Niestety, jak to bywa w życiu, okazało się, że urlopy technologów będą dłuższe, jako że zaplanowali oni wówczas (bez konsultacji z szefem) powiększenie swoich rodzin – jeden na czerwiec a drugi na wrzesień. Przecięcie wstęgi odbyło się więc bez nich. Wrócili skruszeni do pracy, każdy po pięciu miesiącach (3 miesiące macierzyńskiego + 2 miesiące zaległego urlopu), aby już solidnie i bez ekscesów poświecić się swej misji technologicznej na kolejne 20 lat. Udręczony występkami swoich niesubordynowanych podwładnych szef został awansowany na Naczelnika Wydziału Obróbki Chemicznej w Zjednoczeniu.
Jego następcą został chemik po UŁ. Niedługo jednak piastował tę funkcję. Pierwszą jego inicjatywą po objęciu stanowiska była idea rozwieszenia żywych roślin doniczkowych na halach produkcyjnych (przetrwałyby prawdopodobnie krócej niż pomysłodawca na swoim stanowisku), a następną – stworzenie etatów „sygnalizatorów", którzy mieli całe 8 godzin sporządzać raporty z przebiegu prac pewnych leniwych pracowników dniówkowych i dostarczać mu je na biurko. Ówczesny dyrektor do spraw produkcji (dziewiarz, ale w najbardziej pozytywnym znaczeniu tego słowa), dowiedziawszy się o tych inicjatywach, zmienił obsadę na stanowisku kierownika WB-W. Chyba trafnie, bo nie zmieniano jej przez następne 20 lat. To był rok 1974. Rok, w którym doszło do połączenia obu zakładów i „OLIMPIA" stała się jednym przedsiębiorstwem z zatrudnieniem 4500 osób.

Wydział Barwiarsko - Wykończalniczy w swej olimpijskiej formie (1975-1990)

WB-W ostatecznie składał się z:

- trzech oddziałów produkcyjnych:
  - barwiarni wyrobów,
  - barwiarni wysokopuszystej przędzy akrylowej,
  - wykończalni z sekcją pralnic rozpuszczalnikowych.
- trzech magazynów:
  - głównego, wyrobów surowych i po barwieniu (wysyłki na Piotrkowską, zwaną wtedy Zakładem A),
  - przędzy akrylowej surowej i po barwieniu,
  - podręcznego barwników i chemikaliów, bardzo istotnego w trzyzmianowej pracy obu barwiarni.
- laboratorium wyposażonego w Linitest do ciśnieniowego barwienia próbek co umożliwiało opracowywanie recept wybarwień i badanie ich trwałości,
- biura wydziałowego z rachubą.

Kadrę mistrzowską stanowiło 12 osób, z wykształceniem minimum średnim technicznym. A ogółem na wydziale w 1974 roku zatrudniono 450 osób. Praca na wszystkich oddziałach była trzyzmianowa, z przerwą na niedzielę. Dzienna produkcja wynosiła 30 000 sztuk.

W następnym dziesięcioleciu pojawiła się niezwykle szeroka oferta przędz i możliwość ich bezpośrednich zakupów przez poszczególne zakłady u producentów. Przede wszystkim w toruńskiej Elanie ruszyła produkcja POY-u, między innymi 167 dtex – poliestru teksturowanego najnowocześniejszą metodą na licencji japońskiej. To w bardzo znaczący sposób wpłynęło na jakość w OLIMPII, bo definitywnie skończyły się dostawy małych partii surowca z różnych firm. Przędzę anilanową importowano dla nas wprost od giganta w tej branży – Courtoldsa. Była to przędza niewykurczona Nm 32/2, po przerobie na oddziale jako 28/2 wysokopuszysta, do produkcji własnej. W latach 80-tych pojawiła się także bogata oferta przędz z Włoch: wełnianych, mieszanek wełny z poliamidem i angorą, kolorowych oraz surowych.

Wtedy też zakłady zyskały swobodę w zakupach barwników i środków dla swoich potrzeb bezpośrednio od producentów, a także uzupełniania i wymiany swojego parku maszynowego za wypracowane przez siebie środki dewizowe. Rola Varimexu została znacznie ograniczona.

Przeprowadzono więc w OLIMPII szereg nowatorskich prób technologicznych z udziałem zagranicznych firm barwnikarskich i maszynowych. Były to np.:

- Superwash na gotowych wyrobach wełnianych,
- druk termotransferowy wyrobów na prasach grzanych elektrycznie,
- „barwienie" na zimno pigmentami włoskiej firmy Lamberti wyrobów z angorą (świetny efekt, gorsza trwałość),
- antypillingowe wykończenie wyrobów na pralnicach w rozpuszczalniku,
- wprowadzenie barwników reaktywnych do barwienia lnu i bawełny w wyrobach gotowych.

Jedne z nich były udane i stanowiły potem hity komercyjne, inne były sezonowymi osiągnięciami, a nieliczne (z pillingiem przecież nikt nie wygrał) uznano za nieudane.

Ciągle jednak trwały intensywne zabiegi, aby zintensyfikować eksport na zachód, być na topie w branży i korzystać z każdej możliwości doskonalenia technologii.

Bez happyendu, ale z morałem

Aż nadeszły lata 90-te kiedy europejski przemysł tekstylny znalazł się w pułapce pomiędzy rentownością a kontynuowaniem swego profesjonalizmu. Nie ominęło to również OLIMPII. W 1994 roku, na fali pospiesznych wtedy przekształceń własnościowych, wprowadzono zarząd komisaryczny, a potem akcjonariat pracowniczy. Drastycznie ograniczono zatrudnienie, wysprzedano nieruchomości i większą część parku maszynowego, a zaczęto od likwidacji W-BW. Większość akcji szybko i sprawnie wykupili od zdezorientowanej załogi pojedynczy inwestorzy i spółkę sprywatyzowano.

Nigdy nie wypłacono żadnych dywidend. Ale to już inna bajka. Z naszej bajki z morałem wynika, że lepiej jest życie zawodowe poświęcić przygodzie technologicznej, którą śmiało – jak sądzę – można nazwać dyscyplina olimpijską niż przez lata odcinać kupony od popularności, na którą się ani nie zapracowało, ani nie zasłużyło. A także lepiej eksportować na wschód niż stamtąd importować. No i zawsze młodym, pięknym i zdrowym być czego świątecznie życzę kolegom czytelnikom Informatora.

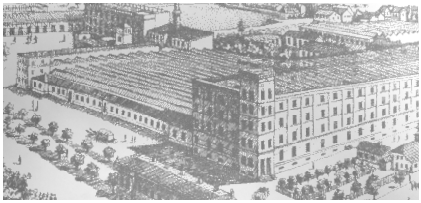
Mgr inż. Krystyna Chrzanowska jest absolwentką Wydziału Chemicznego Politechniki Łódzkiej specjalizacji technologia barwników (1969 r.).
Pracowała: w ZPDz. „Kalina" (1970-1973),
w ZPDz. „Olimpia" (1974-1994).

Komentarz do artykułu Krystyny Chrzanowskiej
Barwienie i wykończenie syntetyków „fully fashioned".
Epizod czy dyscyplina olimpijska w historii dziewiarstwa?

Włodzimierz Dominikowski

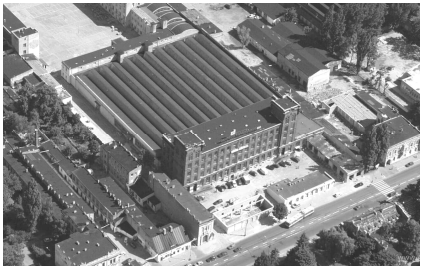
Historia „Olimpii", w pewnym sensie, sięga wydarzeń XIX wieku.

W 1878 r. Markus Silberstein zakupił posesję przy Piotrkowskiej 242 i wybudował na niej jedną z największych w XIX wieku fabryk przemysłu wełnianego w Łodzi.



https://olimpia.com.pl/I-love-olimpia/firma.html

Po drugiej wojnie światowej w tym zabytkowym budynku przy Piotrkowskiej 242 mieściły się Zakłady Przemysłu Dziewiarskiego „Olimpia", jednego z największych w Polsce producentów tzw. wyrobów odpasowanych.



https://www.fabrykiprl.pl/fabryki/olimpia/

W przypadku tych dwóch fabryk występuje analogia wydarzeń. Po szczytowym rozwoju, wprawdzie w całkowicie innych okolicznościach, następuje kryzys i ich upadek. Czyżby fatum ciążyło nad właścicielami posesji przy ul. Piotrkowskiej 242 ?

* * *

Na lata 70-te XIX w. przypada okres szczytowego rozwoju gospodarczego Łodzi. Wówczas powstały najpotężniejsze fortuny i realizowano największe inwestycje.

Rozwój Łodzi przemysłowej rozpoczął się po uruchmieniu Kolei Żelaznej Warszawsko-Wiedeńskiej. Niestety stacja kolejowa nie powstała w Łodzi, więc kupcy łódzcy podróżowali wozami do Rokicin. Tę sytuację wykorzystał Joachim Silberstein – ojciec Markusa Silbersteina. Utworzył firmę transportową, która woziła towary i ludzi pomiędzy Łodzią a stacją w Rokicinach. Markus, syn Joachima zajmował się sprzedażą tkanin firmy Rudolfa Kindlera z Pabianic. Prowadził także nakładczą produkcję tkanin.

W 1878 r. Markus Silberstein zakupił posesję przy ul. Piotrkowskiej 242-248 i wybudował na niej imponującą wielkością mechaniczną tkalnię i magazyn. Główny budynek, zaprojektowany przez Hilarego Majewskiego*), jest uznawany obecnie za zabytek. Produkowane tkaniny Markus zlecał do usługowego wykończenia w fabryce Buhlego i Bidermana.

*) Hilary Majewski w latach 1872-1892 czołowy architekt Łodzi

W 1888 r. miał już własną wykończalnię. Markus Silberstein miał wyjątkowe umiejętności w prowadzeniu działań przynoszących korzyści finansowe. Utworzył Towarzystwo Akcyjne Wyrobów Wełnianych i Bawełnianych M. Silbersteina.

Otworzył własną firmę handlową przynoszącą korzystne zyski. Silbersteinowie należeli do najbogatszych łódzkich przemysłowców.

Słynęli również z dobroczynności m.in. organizowali zbiórkę pieniędzy dla ubogich, budowali domy dla sierot, współorganizowali Łódzkie Pogotowie Ratunkowe.

Pod koniec XIX wieku w Rosji rozpoczął się kryzys gospodarczy i społeczny, który objął także łódzki przemysł włókienniczy (ziemie łódzkie były wtedy pod zaborem carskiej Rosji – przyp.red.). Upadło wówczas bezpowrotnie kilkanaście łódzkich firm, kilkanaście tysięcy mieszkańców Łodzi pozostało bez pracy.

W tym czasie pojawiły się na ziemiach polskich ruchy polityczne – ruch ludowy, socjalistyczny, narodowodemokratyczny, później także chadecki.

Prowadziły one zróżnicowaną politykę wobec zaborców, w większości starając się wykorzystać możliwości udziału w wyborach. Rozpoczęła się walka o głosy wyborców.

W mieście nastąpiła dezorganizacja życia – toczyły się walki pomiędzy zwolennikami poszczególnych partii. Trwały strzelaniny – ludzie bali się wychodzić na ulicę. Stan ten przeciągał się. Partie polityczne zdobywały wpływy wśród robotników wzniecając chaos w zakładach pracy.

W latach 1906 i 1907 miały miejsce strajki i dotkliwe dla robotników lokauty. Zamykano przedsiębiorstwa i zmuszano robotników do przyjęcia gorszych warunków pracy. We wrześniu 1907 r. w tkalni Silbersteina podczas strajku doszło do tragicznych wydarzeń. Mimo długotrwałych negocjacji właściciela z robotnikami strajk trwał. 13 września członek delegacji strajkujących robotników zastrzelił Mieczysława Silbersteina. Zabójca zbiegł, a pozostałych członków delegacji bez sądu rozstrzelano.

Dla upamiętnienia tych wydarzeń, kiedy w 1950 r. powołano przedsiębiorstwo dziewiarskie nadano mu imię „Ofiar 10 września 1907 roku". Według obowiązujących wówczas w PRL poglądów mordercy stali się ofiarami.

Na początku XX w. Silbersteinowie znaleźli się w złej sytuacji finansowej. Brakowało pieniędzy na inwestycje i modernizację parku maszynowego.

Okres szczytowego rozwoju łódzkiego przemysłu skończył się wraz z wybuchem I wojny światowej. Niemieccy okupanci na potrzeby przemysłu zbrojeniowego rabowali z fabryk maszyny włókiennicze i przetapiali je na broń. Niszczenie urządzeń osłabiło jednocześnie konkurencyjność łódzkiego przemysłu z przemysłem niemieckim. Brakowało surowców i paliwa. Większość przedsiębiorstw zatrzymywało produkcję. Ponowne uruchomienie fabryk zaczęło się dopiero po uzyskaniu przez Polskę niepodległości w 1918 r. Poziomu produkcji sprzed I wojny światowej jednak nie osiągnięto do 1939 r. W latach 1926-1928 wzrost gospodarczy został spowolniony przez wielki kryzys nadprodukcji. Produkcja przekraczająca możliwości zbytu trwała do 1936 r. Przedsiębiorstwa, zwłaszcza te największe, bankrutowały. Łódzki przemysł został pozbawiony rynków wschodnich. To spowodowało, że wszelkie inwestycje państwowe omijały Łódź.

Koniec Łodzi fabrykanckiej przyniosła II wojna światowa. Łódzkie fabryki przeszły na własność Rzeszy. Przemysłowcy pochodzenia niemieckiego kierowali nimi dalej. Mienie polskie i żydowskie przekazano w zarząd komisaryczny. Firma Silbersteinów została skonfiskowana. Część członków rodziny Silbersteinów zginęła w Holokauście, część opuściła Polskę. Ratunek życia nie przyniósł im pobyt za granicą gdyż w krajach okupowanych przez Niemców wyłapywano Żydów i deportowano do niemieckiego obozu koncentracyjnego w Auschwitz-Birkenau znajdującego się w okupowanej Polsce.

Symbolicznym pomnikiem, który pozostał w Łodzi po Silbersteinach jest zabytkowy budynek przy ul. Piotrkowskiej 242, w którym po II wojnie światowej mieściły się Zakłady Przemysłu Dziewiarskiego „Olimpia".

Drugim budynkiem zasługującym na miano pomnika po rodzinie Silbersteinów jest monumentalny budynek tkalni przy ul. Piotrkowskiej 258.

Grób rodziny Silbersteinów znajduje się w Łodzi na Kirkucie tj. cmentarzu żydowskim.

* * *

Przytoczony tekst autorstwa Witolda Łuczyńskiego z książki *„Apogeum włókiennictwa w Polsce”* (praca zbiorowa pod redakcją Janusza Szoslanda, Łódź 2010, SWP – przyp. autora) przedstawia specyficzną sytuację dziewiarstwa po II wojnie światowej.

„(…) W latach międzywojennych, obok drobnych warsztatów produkcyjnych zajmujących się wytwarzaniem wyrobów dziewiarskich i pończoszniczych, powstało kilka względnie dużych fabryk dziewiarskich, takich jak Leon Plihel, Hirszberg i Wilczyński, Natan Eitingon, Szicht i Kahler, Adolf Kabsz (…).

(…) W czasie okupacji, podobnie jak cała gospodarka naszego kraju, przemysł dziewiarski poniósł ogromne straty, spowodowane zniszczeniem, dewastacją i wywiezieniem majątku – maszyn i urządzeń – do Niemiec i Austrii oraz utratą prawie całkowitą kadry technicznej. W 1945 roku rozpoczął się trudny etap uruchamiania zdewastowanych i porzuconych zakładów dziewiarskich na terenie całej Polski, przy dotkliwym niedoborze surowców i środków transportu oraz przy prawie całkowitym braku wykwalifikowanej kadry. Z 223 zakładów dziewiarskich wyodrębniono 11 samodzielnych przedsiębiorstw, a pozostałe drobne firmy podporządkowano sześciu zjednoczeniom terenowym (…).

(…) Lata 1945-1960 to okres ogromnego porządkowania i organizacji przemysłu dziewiarskiego, połączonej z odbudową zniszczonych obiektów, koncentracji i specjalizacji parku maszynowego oraz tworzenia większych jednostek organizacyjnych (…)”.

W wyniku tych działań w 1950 r. utworzono Zakłady Przemysłu Dziewiarskiego im. Ofiar 10 września 1907 r. (nazwę tę zmieniono w 1957 r. na ZPDz. „Olimpia” – przyp. autora). Siedzibą tego przedsiębiorstwa został zabytkowy budynek przy ul. Piotrkowskiej 242 należący przed II wojną światową do Silbersteinów. Poza tą posesją przekazano „Olimpii” farbiarnię „Ludwik Augustin - Uszlachetnianie Włókien” przy ul. Obrońców Stalingradu 180/182 (obecnie ul. Konstantynowska – przyp. autora). ZPDz. „Olimpia” stały się przedsiębiorstwem pełnowydziałowym.

Przez pierwszą dekadę, poza niezbędnymi remontami, nie dokonano większych inwestycji. Druga połowa lat 60. przyniosła oczekiwane inwestycje. Okres dziesięciu lat (1961-1970) to czas modernizacji posiadanego parku maszynowego, pozwalający na stosowanie nowoczesnych technologii i rozszerzenie asortymentu wyrobów, tworzenie bardziej bezpiecznych i higienicznych warunków pracy oraz intensywnego szkolenia robotników i kadry technicznej.

Lata osiemdziesiąte i początek lat dziewięćdziesiątych to szczytowy rozwój włókiennictwa w Polsce.

Źródło internetowe [7] data dostępu .28.11.2021 r.

ZPDz. „Olimpia” stały się wówczas w branży dziewiarskiej jednym z najlepszych przedsiębiorstw dorównując pod względem jakości i innowacyjności poziomowi światowemu.

Walka o suwerenną Polskę, zmiany ustrojowe i gospodarcze przełomu lat dziewięćdziesiątych spowodowały załamanie gospodarki. Kryzys nie ominął również przemysłu dziewiarskiego. Upadło wielu zakładów dziewiarskich i pończoszniczych, a wśród nich ZPDz. „Olimpia”.

Po powrocie gospodarki rynkowej okazało się, że duże przedsiębiorstwa nie były przygotowane na tak istotne zmiany.

* * *

Posłowie

„(…) Lata mijają, ludzie odchodzą, zaciera się pamięć o tym co było, o tym co stanowiło i stanowi nadal podstawę dzisiejszego przemysłu włókienniczego. Nie wolno o tym zapomnieć. Nie wolno zapomnieć o wspaniałych setkach tysięcy ludzi przemysłu, o tysiącach doskonałych specjalistów i naukowców pracujących w przemyśle i dla przemysłu – tworzących jego ogromne znaczenie dla kraju w latach poprzednich i obecnych (…)".– autor tekstu prof. dr Witold Łuczyński, *Apogeum włókiennictwa w Polsce*, Łódź 2010, SWP.

Autorka artykułu *Barwienie i wykończenie syntetyków „fully fashioned"(…),* Krystyna Chrzanowska dedykowała go pamięci swojego mentora – Józefowi Przybylakowi, jednemu z najlepszych wykończalników-praktyków w tym okresie dziewiarstwa. Pamiętamy także o zasługach Autorki, która wniosła niemały wkład w osiągnięcie wówczas wysokiej jakości wyrobów dziewiarskich, tzw. odpasowanych, o poziomie światowym.

Bibliografia.

1. Praca zbiorowa pod redakcją J. Szoslanda – *Apogeum włókiennictwa w Polsce*, Łódź 2010, SWP.
2. M.J. Szymański, B. Torański – *Fabrykanci burzliwe dzieje łódzkich bogaczy*, Warszawa 2016. Zona Zero Sp. z o.o.
3. K. Badziak, J. Strzałkowski – *Silbersteinowie, Lichtenfelbowie, Birszbaumowie, Poznańscy, Eigerowie* – Łódź 1994.
4. *Dzieje Żydów w Łodzi*, red. W. Puś, S. Liszewski, Łódź 1991.
5. J. Kusiński, R. Bonisławski, M. Janik - *Księga fabryk Łodzi*, Wydawnictwo Jacek Kusiński 2009.
6. www.fabrykiprl.pl (data dostępu 15.11.2021 r.).
7. https://www.google.com/maps/uv?pb=!1s0x471a3519983715f3%3A0x4481cbe3d510c94f!3m1!7e115!4shttps%3A%2F%2Flh5.googleusercontent.com%2Fp%2FAF1QipOk-dDcU6hvPwJfXIuTak32DZC3tr8f_o-REI4k%3Dw284-h160-k-no!5solimpia%20sa%20nowe%20sady%20-%20Szukaj%20w%20Google!15sCgIgAQ&imagekey=!1e10!2sAF1QipOk-dDcU6hvPwJfXIuTak32DZC3tr8f_o-REI4k&hl=pl&sa=X&ved=2ahUKEwj7ocjUuLv0AhVhoosKHRAS-BylQoip6BAg7EAMhttps://www.google.com/maps/uv?pb=!1s0x471a3519983715f3%3A0x4481cbe3d510c94f!3m1!7e115!4shttps%3A%2F%2Flh5.googleusercontent.com%2Fp%2FAF1QipOk-dDcU6hvPwJfXIuTak32DZC3tr8f_o-REI4k%3Dw284-h160-k-no!5solimpia%20sa%20nowe%20sady%20-%20Szukaj%20w%20Google!15sCgIgAQ&imagekey=!1e10!2sAF1QipOk-dDcU6hvPwJfXIuTak32DZC3tr8f_o-REI4k&hl=pl&sa=X&ved=2ahUKEwj7ocjUuLv0AhVhoosKHRASBylQoip6BAg7EAM

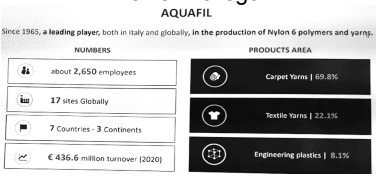
Od redakcji:
W niniejszym numerze Informatora prezentujemy kolejne 3 referaty wygłoszone on line 27 – 29 kwietnia 2021 r. podczas XXV Międzynarodowego Kongresu Kolorystów w Roubaix we Francji.
Opracowanie tekstu dr inż. Bogumił Gajdzicki.

Building bridges between circular economy and bio-based economy

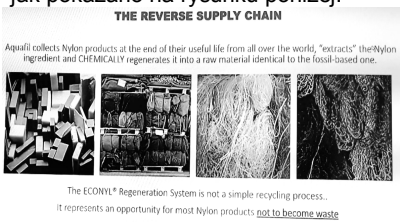
Budowa pomostów między gospodarką o obiegu zamkniętym, a biogospodarką

Mattia Comotto ∗ 1, Giulio Bonazzi† 1
1 Aquafil S.p.A. – Via Linfano 9, 38062 Arco (TN), Italy
Keywords: Nylon 6, chemical recycling, depolymerization, biobased Nylon 6, biotechnology, sustainability, circular economy

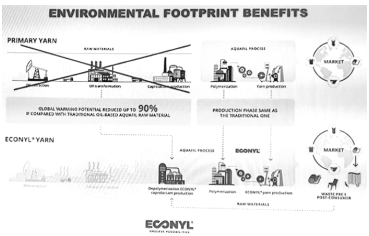
Firma Aquafil Group jest liderem w produkcji włókien chemicznych dla przemysłu włókienniczego.



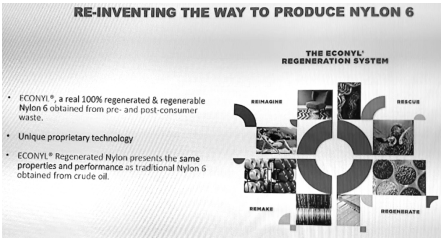
Założona ponad 50 lat temu jako producent nylonu 6, z surowców pochodzenia petrochemicznego, wytwarza włókna do produkcji dywanów, odzieży, a także tworzyw konstrukcyjnych.Zakład w ciągu ostatniej dekady znacząco inwestuje w badania i rozwój zrównoważonych technologii i odnawialnych materiałów, z ambicją eliminowania procesów produkcyjnych z surowców kopalnych. W 2011 roku wysiłki te zaowocowały wprowadzeniem w produkcji Systemu Regeneracji ECONYL®, technologii dostępnej w pełnej skali przemysłowej. Opracowany System ECONYL® umożliwia recykling chemiczny Nylonu 6 z szerokiej gamy odpadów przed i pokonsumpcyjnych, takich jak sieci rybackie, stare dywany, resztki poliamidowych tworzyw sztucznych itp. tak jak pokazano na rysunku poniżej.



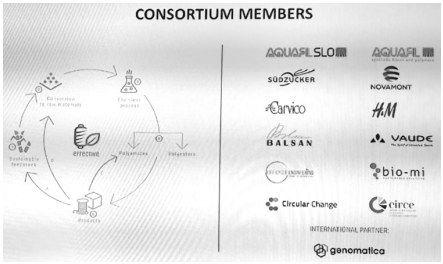
Chociaż słowo „recykling chemiczny" zbyt często kojarzy się tylko z procesami takimi jak piroliza lub zgazowanie, System Regeneracji ECONYL® oparty jest na technologii depolimeryzacji, gdzie surowce odpadowe z Nylonu 6 są degradowane do wyjściowego monomeru jakim jest kaprolaktam. Uzyskiwany monomer jest oczyszczany, a następnie ponownie poddawany polimeryzacji z powrotem do włókna Nylonu 6 ECONYL®, wykonanego w całości z odpadów, który charakteryzuje się taką samą jakością i właściwościami jak nylon 6 otrzymywany z ropy naftowej. W przeciwieństwie do recyklingu mechanicznego, proces ten można wykorzystywać w nieskończoność na tym samym materiale, bez obniżania jakości polimeru ECONYL®. Jak przedstawiono na rysunku poniżej proces tradycyjnego wytwarzania poliamidu 6 można podzielić na dwa etapy. W pierwszym wydzielono te procesy, które związane były z pozyskiwaniem surowców kopalnych, ich przetwarzaniem i otrzymywaniem kaprolaktamu. W drugim segmencie wydzielono takie procesy jak polimeryzacja kaprolaktamu, przędzenie włókna z Nylonu 6 i komercyjne jego wykorzystanie.



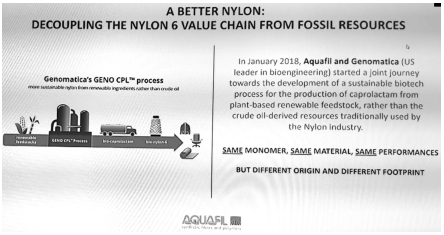
W rozwiązaniu Systemu Regeneracji ECONYL® pierwszy segment łańcucha produkcyjnego znika.



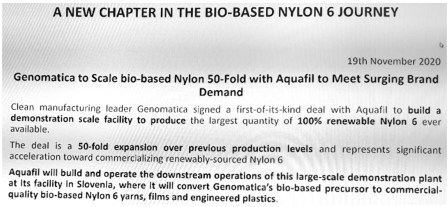
Oprócz tego, że jest to proces wykonywany w obiegu zamkniętym z wykorzystaniem surowców wtórnych, regenerowany Nylon 6 ECONYL® jest również zrównoważony: zgodnie z analizą „życia produktu" LCA (poświadczoną w Deklaracji Środowiskowej Produktu wydanej przez International EPD® System). Potencjał globalnego ocieplenia związany z produkcją ECONYL-U® jest do 90% niższy niż z ropy naftowej używanej w tradycyjnej produkcji Nylonu 6. Pierwszą na świecie tonę ECONYL® regenerated Nylon 6 wyprodukowano w 2019 r. w zakładach zlokalizowanych na Słowenii. W proces zaangażowane było konsorcjum różnych firm, których znaki handlowe przedstawiono na rysunku poniżej.



Po prawie 10 latach prac doświadczalnych, regenerowany nylon ECONYL® jest uznawany na całym świecie za produkt „zrównoważony" i stosowany do produkcji dywanów, odzieży i innych akcesoriów wytwarzanych z poliamidu. Ciągły wysiłek wkładany w inwestycje w celu poprawy i zwiększenia wydajności Systemu Regeneracji ECONYL®, zasób surowców wtórnych prawdopodobnie nie wystarczy, aby całkowicie wyeliminować stosowanie surowców kopalnych. W rzeczy samej, nawet w przypadku gdyby Aquafil był w stanie poddać recyklingowi cały nylon 6 wyprodukowany na świecie, to rosnąca populacja i związany z tym wzrost zapotrzebowania na produkty z poliamidu 6 nie byłby wystarczający. Wychodząc naprzeciw zapotrzebowaniu na nowe materiały, Grupa Aquafil zdecydowała się również zainwestować w uruchomienie produkcji Nylon 6 na bazie jeszcze bardziej zrównoważonej.



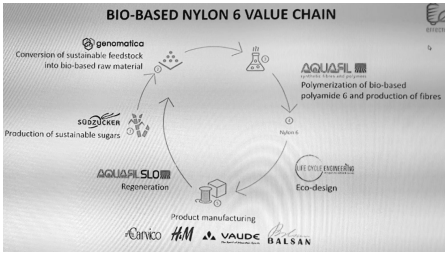
Jak pokazano na rysunku powyżej w 2018 roku Aquafil nawiązał współpracę z Genomaticą (wiodąca amerykańska firma bioinżynieryjna) z ambicją rozwiązania pierwszej w swoim rodzaju technologii produkcji Nylonu 6 na bazie biologicznej z odnawialnych źródeł tj. z surowców roślinnych.

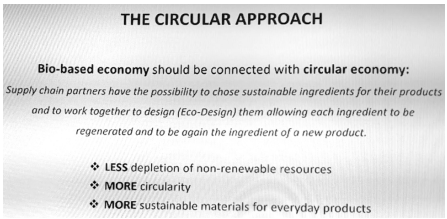


Ten nylon na bazie biologicznej zachowuje się dokładnie tak, jak pierwotny Nylon 6 z ropy. Ma te same właściwości (w tym możliwość regeneracji), a także lepszy profil środowiskowy (mniej emisji, mniej produktów ubocznych i bez zagrożeń chemicznych).

Partnerstwo Aquafil-Genomatica zostało następnie rozszerzone na cały łańcuch wartości Nylonu 6, przez uruchomienie projektu EFFECTIVE, inicjatywy B+I finansowanej

przez BBI JU w ramach programu H2020, gdzie konsorcjum zamierza zademonstrować na skalę przedprzemysłową produkcję bioproduktów Nylon 6 i zweryfikowanie ich w produkcji dywanów i odzieży. Projekt ten będzie obejmował wszystkie kamienie milowe wyznaczone i przetestowane przez Aquafil dla zrównoważonego rozwoju produkcji włókna z poliamidu 6. Do rozwiązania na tej drodze pozostają wąskie gardła i inne wyzwania napotkane podczas tej podróży wspólnego przedsięwzięcia produkcji przemysłowej w obiegu zamkniętym z wykorzystaniem odnawialnych surowców. W maju 2018 r. Aquafil rozpoczęła realizację projektu „EFFECTIVE" w ramach inicjatywy Horyzontu 2020 przy zaangażowaniu 12 partnerów z siedmiu krajów Unii Europejskiej. Celem projektu jest produkcja bardziej „zrównoważonych" włókien i wyrobów z tworzyw sztucznych. Realizacja zamierzeń ma nastąpić po 54 miesiącach od czerwca 2018 r. Schematycznie realizację zamierzonego otrzymywania włókien przedstawiono na rysunku poniżej.





Zgodnie z zamysłem realizowanego projektu „EFFECTIVE" w ramach Horyzontu 2020 cele gospodarki obiegu zamkniętego można zrealizować efektywnie tylko we współpracy firm o znacznym doświadczeniu w różnych tradycyjnych kierunkach produkcji. Skutkiem takiej współpracy będzie:

- mniejsze zużycie surowców z nieodnawialnych źródeł,
- zwiększenie udziału GOZ.

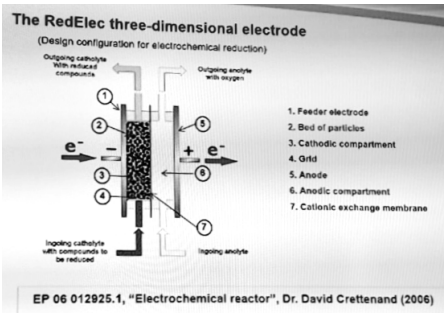
W referacie Autor przedstawił liczną grupę firm zainteresowanych stosowaniem tak uzyskanego włókna i tworzywa ECONYL® do produkcji różnego typu wyrobów oferowanych przez te firmy.

Lokalizacja zakładu Aquafil w Słowenii.

Electrochemistry for clean industrial productions in textile industry
Elektrochemia zastosowana dla czystych technologii przemysłowych w przemyśle tekstylnym

David Crettenand
RedElec Technologie SA – rue des artisans 14, 1908 Riddes,
Switzerland The electrochemical technology

Barwniki kadziowe, niekiedy uznawane za najbardziej ekologiczną grupę barwników dla włókiennictwa, przy ich wykorzystaniu w procesie barwienia wymagają stosowania agresywnych środków alkalicznych i redukujących. Ich cena rynkowa w porównaniu z barwnikami reaktywnymi raczej powoduje, że są mniej konkurencyjne, ale w produkcji wyrobów dżinsowych zastąpienie powszechnie stosowanego indyga, nie pozwala na uzyskanie satysfakcjonującego efektu użytkowego. Zastąpienie chemicznego procesu redukcji indyga procesem elektrochemicznym było przedmiotem wystąpień na Kongresie IFATTC już w Maastricht, a obecnie jej zastosowanie w praktyce przedstawił David Crettenand.



Firma RedElec Technologie SA opracowuje i wprowadza na rynek technologię elektrochemiczną wykorzystującą nowy, zaprojektowany typ trójwymiarowej elektrody o specyficznej strukturze złoża cząstek, pokazanej na rysunku powyżej. Proces elektrochemiczny umożliwia wykonanie przemian redoks bez użycia środków redukujących lub utleniających, bezpośrednio w miejscu, w którym produkt powstały w wyniku przemiany ma być zastosowany.

Proces ten, umożliwiający konwersję jednej substancji w drugą o wyższym potencjale, odróżnia się od procesu chemicznego tym, że w reakcji chemicznej wykorzystywany jest prąd elektryczny, zamiast często toksycznych związków chemicznych. Użycie agresywnych środków chemicznych jest eliminowane, a zatem żadne powstałe odpady nie znajdują się w ściekach fabryki włókienniczej. Elektrochemia jest zatem wybitnie czystą technologią. Operacja jest wykonywana w ogniwie elektrochemicznym (reaktorze elektrochemicznym), do którego doprowadza się substancję, barwnik kadziowy, który ma zostać przekształcony. Zwykle umieszcza się ją w cieczy, przez którą może przepływać prąd elektryczny (elektrolit) i w której obwód elektryczny umożliwiający przepływ prądu tworzony jest przez dwie elektrody.

Proces elektrochemiczny, umożliwiający występowanie dwóch rodzajów reakcji, utleniania polegającego na usuwaniu elektronów z substancji, która ma zostać przekształcona oraz redukcji polegającej na dodawaniu elektronów do tej substancji. Reaktor elektrochemiczny opatentowany przez RedElec został początkowo opracowany w celu rozwiązania problemu spotykanego w barwieniu tkanin stosowanych do produkcji dżinsu. Proces elektrochemiczny eliminuje potrzebę stosowania środków redukujących stosowanych zwykle do przetwarzania indyga, nierozpuszczalnego barwnika, do rozpuszczalnego leukoindyga, umożliwiając tym samym barwienie włókna celulozowego. W procesie elektrochemicznym indygo jest redukowane do formy leuko bezpośrednio w ogniwie elektrochemicznym przez prąd elektryczny. Ogniwo elektrochemiczne składa się z trójwymiarowej elektrody złożonej ze złoża węglowego i jest podzielone na dwie komory, komorę katodową, w której przekształcane jest indygo do leukoindyga poprzez redukcję i komorę anodową, w której wytwarzany jest tlen w reakcji utleniania.

Dwie komory są oddzielone membraną. Kluczową zaletą geometrii komórkowej elektrody jest to, że umożliwia tworzenie modułowego zespołu elektrody do utworzenia reaktora elektrochemicznego. Zdolność produkcyjna reaktora jest zatem proporcjonalna do liczby ogniw elektrochemicznych, z których się składa.

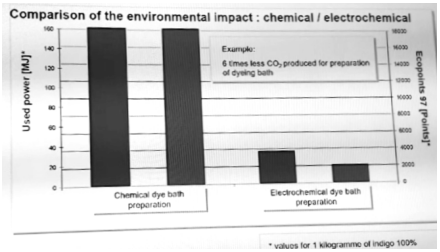
Zastosowania technologii w przemyśle włókienniczym

Proces elektrochemiczny dowiódł pełnej przydatności i innowacyjnego aspektu w produkcji przemysłowej leukoindyga (elektrochemiczna redukcja zawiesiny indyga). Własne inżynierskie opracowanie Sedo, pozwoliło uzyskać licencję na stosowanie technologii w przemyśle włókienniczym. Firma od 2019 roku sprzedała i zainstalowała ponad 15 maszyn, każda o wydajności 1 tony/dzień 30% leukoindyga.

W tradycyjnym procesie redukcji, aby 1 kg proszku indyga był rozpuszczalny, należy dodać środek redukujący (1 kg ditionianu sodu). W reakcji ten czynnik redukujący prowadzi do powstania soli (siarczanu, siarczynu itp.), które znajdują się w ściekach odprowadzanych z fabryki po procesie barwienia dżinsu. Jak oszacowano na świecie w ten sposób, każdego roku, odprowadza się do środowiska ponad 30 000 ton soli pochodzących z tego procesu.

Powstałe w ten sposób obciążenie ścieków nie jest już dozwolone w krajach Europy i Ameryki Północnej, gdzie wymagania środowiskowe są wyższe. W Azji zbiorniki wód gruntowych znajdujące się w pobliżu fabryk stosujących procesy barwienia zawierają znaczne ilości soli, przez co nie nadają się do spożycia. W przyszłości władze tych rejonów będą również zmuszone do podjęcia drastycznych środków w celu powstrzymania tego zanieczyszczenia.

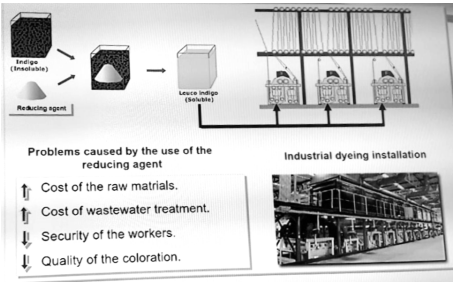
Omawiana technologia umożliwia uczynienie indyga rozpuszczalnym bez dodatku środka redukującego. Konwersja odbywa się w reaktorze elektrochemicznym przy użyciu wyłącznie energii elektrycznej, która zasila ogniwo reakcyjne.

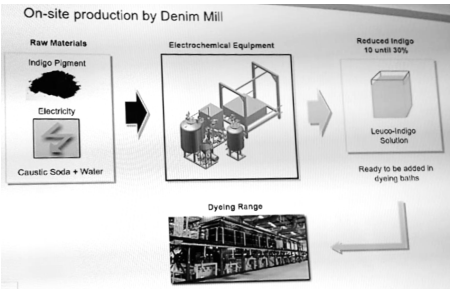


Rysunek powyżej przedstawia porównanie wpływu klasycznego procesu redukcji indyga – z lewej strony i proponowanego procesu elektrochemicznego – z prawej strony wykresu, na negatywne oddziaływanie na środowisko.

W konsekwencji, przy obecnych kosztach zanieczyszczania środowiska w krajach rozwiniętych, zdaniem Autora koszt zwrotu inwestycji szacowany jest między drugim, a trzecim rokiem produkcji tkaniny dżinsowej.

Autorzy opracowania ideę elektrochemicznej redukcji indyga i jej wykorzystanie w procesie barwienia tkaniny dżinsowej w porównaniu do klasycznego procesu przedstawili na poniższych dwóch rysunkach.





Nie tylko indygo można zredukować w procesie elektrochemicznym RedElec. Również inne barwniki stosowane do barwienia włókien celulozowych (głównie bawełny) takie jak: barwniki kadziowe (15%) i siarkowe (7%) wymagają zastosowania podobnej lub takiej samej techniki aplikacji jak indygo i mogą być redukowane w procesie elektrochemicznym oferowanym przez RedElec Technologies.

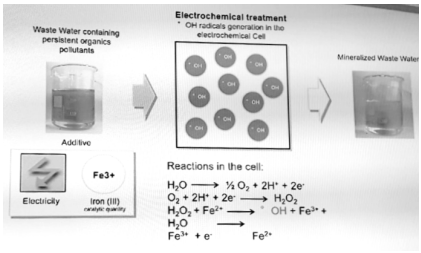
Potencjalne zastosowanie opracowanej technologii RedElec w procesie barwienia włókien to:
- elektrochemiczna stabilizacja kąpieli barwiącej,
- elektrochemiczna redukcja barwników kadziowych w tym również ich mieszanin oraz barwników siarkowych.

W opracowaniu są:
- ponowne wykorzystanie barwników i wody ze ścieków po procesie barwienia,
- elektrochemiczne odbarwianie ścieków i detoksykacja ścieków po procesach wykończalniczych.

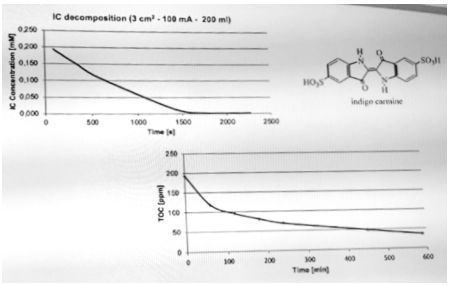
Oczyszczanie ścieków

Procesy elektrochemiczne stały się niezbędnym krokiem efektywnego i ekonomicznego selektywnego usuwania zanieczyszczeń z ścieków. Taka technologia w sektorze uzdatniania wody jest już stosowana prawie dwie dekady. Nabyte doświadczenie potwierdza jej przydatność w praktyce. Trójwymiarowa elektroda RedElec jest idealnym rozwiązaniem w czasowo-objętościowej optymalizacji procesu selektywnego eliminowania zanieczyszczeń ze ścieków wykończalniczych. Proces Electro-Fentona był już z sukcesem stosowany w laboratoryjnej skali pilotażowej w celu wyeliminowania jonowych związków organicznych przed odprowadzeniem ścieków do biologicznej oczyszczalni, celem dalszej degradacji. Eliminacja i odzyskiwanie metali takich jak miedź i srebro ze ścieków przemysłowych również zostało z powodzeniem przetestowane w laboratoryjnej skali pilotażowej.

Rysunek poniżej przedstawia ideę elektro – Fenton procesu oczyszczania ścieków zawierajacych trwałe organiczne zanieczyszczenia poprzez wytworzenie w ogniwie elektrochemicznym aktywnego rodnika hydroksylowego HO*.



O jego skuteczności w degradacji zanieczyszczeń organicznych świadczy wysoki potencjał redoks. Końcowym proponowanym etapem oczyszczania jest mineralizacja zawartych w ściekach zanieczyszczeń.



Skuteczność proponowanej metody usuwania organicznych zanieczyszczeń z wody zilustrowano na przykładzie eliminowania ze ścieków Karminu indygoidowego o wzorze przedstawionym na rysunku powyżej. Jak widać na przedstawionych wykresach proces eliminacji barwnika jest szybki i już po ok. 1500 sekundach roztwór nie zawiera barwnika, a w bardzo istotny sposób zmniejszyła się zawartość TOC (total organic carbon).

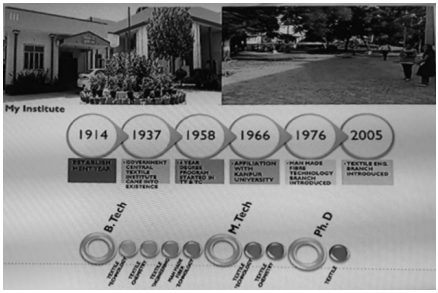
Oxidant species	Redox potential (V)
Fluorine	3.03
Hydroxyl radical	2.80
Atomic Oxygen	2.42
Ozone	2.07
Hydrogen peroxide	1.77

Studies on denim washing with enzyme

Badania wpływu stosowania enzymu na efekt wykończenia tkaniny dżinsowej.

Arun Patra * 1, Neeraj Bala 2
1 Department of Textile Chemistry – Uttar Pradesh Textile Technology Institute, Kanpur 208001, India
2 Panipat Institute of Engineering and Technology – Panipat 132102, India

Indie to jedno z światowych centrów produkcji tkaniny dżinsowej. Referat dotyczący akademickich badań zastosowania enzymu w procesie uszlachetniania takiej tkaniny przedstawił pracownik Uttar Pradesh Textile Technology Institute.



Instytut posiada długą tradycje, jak widać z przedstawionego rysunku. Założony został w 1914 r. W 1937 r. stał się Centralnym Instytutem Tekstylnym w Indiach, a w 1966 r. połączył się z Uniwersytetem w Kanpur.

W 1976 r. utworzono katedrę włókien chemicznych, a w 2005 r. katedrę inżynierii włókienniczych.

Autor na wstępie stwierdził że:

- konwencjonalny proces chemicznego wykończenia tkanin musi wcześniej czy później stać się zrównoważonym;
- zgodnie z wymogami środowiska i zrównoważonym rozwojem, tylko procesy wytwarzania wyrobów włókienniczych o coraz mniejszym potencjale zanieczyszczania środowiska mają przyszłość, tkanina dżinsowa, która zyskała szeroką akceptację użytkowników, jest poddawana różnego rodzaju procesom wykończenia, dzięki którym uzyskuje się pożądane cechy odzieży, przy czym najbardziej widoczny i charakterystyczny jest „zużyty" wygląd;
- oczekiwane właściwości i wygląd tkaniny otrzymywane są dzięki zastosowaniu osnowy z zabarwieniem „ringowym" i niezabarwionego wątku.

Interesujące, że procesy stosowane celem uzyskania oczekiwanego efektu wykończenia tkaniny dżinsowej zmieniały się w czasie, również ostatnio szczególnie w odniesieniu do stosowanego enzymu. Używanie pumeksu i agresywnych związków chloru w procesie powierzchniowego ścierania tkaniny dżinsowej powoduje szybkie niszczenie urządzeń i jest nieprzyjazne dla środowiska. Enzymy celulazy jako alternatywa agresywnych środków chemicznych sprawiają, że uzyskuje się zwiększony efekt zmiękczenia i wygładzenia powierzchni wraz z efektem sprania.

W referacie przedstawiono wyniki obróbki enzymatycznej zmodyfikowaną neutralną celulazą (produkt handlowy Cellusoft CR – Novozymes) trzech tkanin dżinsowych w celu zbadania uzyskiwanego efektu jej sprania. Do badań zastosowano tkaninę dżinsową o splocie diagonalnym 2/1 i gęstości 7 s nici osnowy i 10 s wątków na 10 mm. Dwie tkaniny były barwione indygiem, jedna o masie powierzchniowej 200 g/m^2 w jasnoniebieskim odcieniu, druga o masie powierzchniowej 210 g/m^2 w ciemnoniebieskim odcieniu, podczas gdy trzecia tkanina o masie powierzchniowej 220 g/m^2 została zabarwiona czernią siarkową. Takie rodzaje barwników są najczęściej stosowane w produkcji przemysłowej dżinsu i dlatego zostały wybrane do badań. Wcześniej tkaniny poddano odklejaniu stosując enzym amylazy (Invazyme ADC – Huntsman) w kąpieli o pH

5-6 od kwasu octowego i temperaturze 60 – 65^{0}C w czasie 60 min. Krotność kąpieli 1:30. Dezaktywację amylazy wykonano ogrzewając kąpiel do temperatury 80^{0}C i utrzymując ją w tej temperaturze przez 10 min. Po odklejeniu tkaniny wypłukano w ciepłej i zimnej wodzie oraz wysuszono. Pranie enzymatyczne odbywało się w kąpielach o zmiennym stężeniu enzymu, w różnym czasie obróbki i różnym oddziaływaniu mechanicznego mieszania. Te trzy zmienne parametry procesu zostały wybrane, ponieważ spodziewano się, że potencjalnie mają największy wpływ na proces spierania. W kąpieli obok badanej tkaniny stosowano również próbkę tkaniny bawełnianej bielonej (o gęstości 40 s nici na cm) celem oceny stopnia jej zabrudzenia.

Ustalono granice każdej zmiennej w oparciu o zalecane przez producenta enzymu celulazy warunki i wstępne badania oraz program optymalizacji Box-Behnken. Pranie wykonano w aparacie laboratoryjnym ogrzewanym promiennikami podczerwieni, a intensywność mechanicznego oddziaływania zmieniano stosując różną ilość stalowych kulek (0, 5 i 10 kulek). Obróbkę cellulazą wykonano w kąpieli o pH 5,5 – 7 w temperaturze 40 – 55^{0}C. Ilość enzymu w kąpieli wynosiła 0,5%; 1,25% i 2% w stosunku do masy włókna, czas obróbki odpowiednio 30, 45 i 60 minut. Krotność kąpieli 1:30, a pH kąpieli osiągano stosując odpowiednią ilość kwasu octowego. Po procesie spierania w kąpieli enzymatycznej, próbki prano w kąpieli zawierającej 1 g/l środka powierzchniowoczynnego Lissapol D w temperaturze 80^{0}C w czasie 10 min. W końcowym etapie tkaniny płukano w gorącej i zimnej wodzie oraz suszono.

Ocenę efektywności enzymatycznego spierania tkaniny dżinsowej dokonano poprzez pomiar spektrofotometryczny remisji R /Premier Colorscan SS 5100A/ i wyznaczając wartości Kubelki Munka $K/S = (1-R)^2/2R$ odzwierciedlające intensywność barwy mierzonej powierzchni badanej próbki tkaniny. Procentowy ubytek masy tkaniny wyznaczono zgodnie z metodą ASTM D 3776. Trzecim analizowanym parametrem był stopień zabrudzenia tkaniny towarzyszącej (K/S) symulujący w praktyce stopień zabrudzenia lewej strony tkaniny dżinsowej. Wszystkie uzyskane wyniki poddano analizie z wykorzystaniem programu projektowania przebiegu zależności Box-Behnken'a.

Autorzy wyznaczyli odpowiednie matematyczne równania dla trzech analizowanych tkanin dżinsowych. W aspekcie zmiany barwy badanych tkanin (efektu sprania) uzyskano odpowiednio zależności:

- dla jasno niebiesko zabarwionej tkaniny

$$K/S=13,74-0,281X-0,427Y-0,346Z+0,632X^2-0,150Y^2-0,363Z^2-0,018XY+0,168YZ-0,05XZ$$

R^2= 0,937 przy 95% poziomie ufności,

- dla ciemno niebiesko zabarwionej tkaniny

$$K/S=19,697-0,127X-1,041Y-1,044Z+0,562X^2+0,599Y^2-0,711Z^2-0,167XY-0,065YZ-0,143XZ$$

R^2= 0,905 przy 95% poziomie ufności,

- dla tkaniny zabarwionej Czernią siarkową

$$K/S=21,983-0,33X-0,936Y-0,474Z+0,065X^2-0,013Y^2-0,258Z^2-0,08XY-0,138YZ-0,41XZ$$

R^2= 0,967 przy 95% poziomie ufności,

- efekt zabrudzenia tkaniny towarzyszącej – zabrudzenie lewej strony tkaniny

$$K/S=1,1+0,51X+0275Y+0,292Z+0,35X^2+0,755Y^2+0,16Z^2+0,13XY+0,025YZ+0,36XZ$$

R^2= 0,949 przy 95% poziomie ufności.

W wyznaczonych równaniach X- stężenie użytego enzymu, Y- czas obróbki, Z- ilość użytych stalowych kulek.

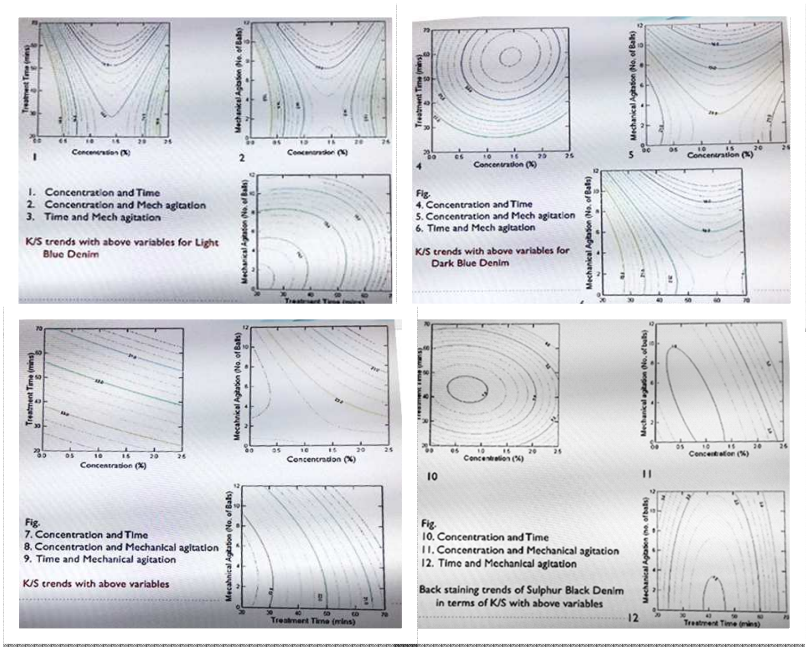
Nie zaobserwowano znaczącego zabrudzenia tkaniny towarzyszącej w przypadku tkanin barwionych indygiem. Znaczące zabarwienie tkaniny towarzyszącej występuje w przypadku próbek tkaniny dżinsowej barwionej Czernią siarkową.

Graficzne zależności miedzy analizowanymi parametrami eksperymentu przedstawiono na poniższym zbiorczym rysunku.

Jak stwierdzili Autorzy, zastosowanie enzymu neutralnej celulazy w procesie końcowego spierania tkaniny dżinsowej pozwala na uzyskanie oczekiwanych efektów sprania-rozjaśnienia wyglądu tkaniny. Ubytek masy analizowanych próbek tkanin, w realizowanych warunkach eksperymentu, zawie-

rał się w oczekiwanym przedziale i nie był znaczący. Mimo stosowania enzymu celulazy powodującego katalityczną hydrolizę celulozy, przeznaczonego do powierzchniowego oczyszczania wyrobów celulozowych, niezbyt intensywne oddziaływanie mechaniczne powoduje zadowalające efekty oczyszczenia powierzchni, bez nadmiernego ubytku masy tkaniny. Uznano, że optymalnymi warunkami enzymatycznego procesu prania tkanin dżinsowych będzie:

ilość enzymu celulazy 1,25 – 1,33%, czas obróbki 45 – 50 min. i 5-10 stalowych kulek w kąpieli, niezależnie od intensywności zabarwienia tkaniny indygiem. Dla tkaniny barwionej Czernią siarkową takimi optymalnymi warunkami obróbki to: 1,2 – 1,25% enzymu, czas obróbki 45 – 55 min. i 5-9 stalowych kulek w kąpieli.



* * *

W konkluzji Autorzy stwierdzili:

- enzym celulazy zwykle stosowany w procesie biopolerowania wyrobów celulozowych jest efektywnym środkiem możliwym do stosowania w wykończeniu tkanin dżinsowych;
- stopień sprania barwnika ilościowo wyznaczono przez pomiar zmiany wartości K/S, a stopień usunięcia włókien z powierzchni tkaniny przez wyznaczenie ubytku masy próbki;
- praktycznie dla wszystkich analizowanych tkanin uzyskano bardzo zbliżone optymalne warunki procesu, ale dla tkanin barwionych Czernią siarkową stężenie enzymu i oddziaływanie mechaniczne powinno być nieco mniejsze ze względu na konieczność zmniejszenia zabrudzenia lewej strony tkaniny;
- nie obserwowano zabrudzenia lewej strony tkanin barwionych indygiem, natomiast w przypadku stosowania Czerni siarkowej taki problem obserwowano ze względu na ponowne zabarwianie włókna barwnikiem znajdującym się w kąpieli piorącej.

Sylwetki znanych polskich kolorystów – Ludwika Mamińska

Ludwika Mamińska z d. Tomaszewska
(1946-2002)

Ludwika Mamińska po ukończeniu studiów na Wydziale Włókienniczym Politechniki Łódzkiej całe swoje życie zawodowe związała z firmą ZPB „Boruta", a później z „Boruta- Kolor" Sp. z o.o. Rozpoczęła pracę w styczniu 1970 roku w Laboratorium Kolorystycznym od stanowiska referenta technicznego, a następnie w miarę zdobywanej wiedzy i doświadczeń awansowała kolejno na specjalistę kolorystę, zastępcę i kierownika wydziału. Jej umiejętności kierownicze i osiągnięcia w zakresie aplikacji i akwizycji barwników doceniono w firmie powołując Ją w latach dziewięćdziesiątych na stanowisko Głównego Kolorysty. Była autorem i współautorem wielu patentów oraz wniosków racjonalizatorskich, w dziedzinie wytwarzania i aplikacji barwników. Efektem części tych prac były publikacje na łamach Przeglądu Włókienniczego („***Przydatność barwników reaktywnych produkowanych w ZPB Boruta SA do różnych metod aplikacji"*** *Prz. Włók 1994 s. 16*), Technika Włókienniczego, Przemysłu Chemicznego czy czasopisma Barwniki, Środki Pomocnicze („***Ocena przydatności palety barwników helaktynowych pod kątem stosowania do barwienia tkanin przeznaczonych do wykończenia z efektem krepowym/gofrowym"*** w *nr. 1, 1991, s. 23)*.Jej optymizm, bezpośredniość, łatwość w nawiązywaniu kontaktów i zdolności organizatorskie dały się poznać na wielu konferencjach i sympozjach organizowanych przez „Borutę", Polski Komitet Kolorystyki, czy inne firmy. Znajdowała również czas na działalność społeczną, między innymi była przewodniczącą zakładowego koła SITPChem. przy ZPB „Boruta" w Zgierzu. Przez cały okres pracy zawodowej pogłębiała swoją wiedzę i podnosiła kwalifikacje nie tylko w zakresie chemicznej obróbki włókna, ale również w dziedzinie zarządzania i marketingu. W 1993 roku ukończyła Studium Podyplomowe Marketingu na Wydziale Ekonomiczno-Socjologicznym Uniwersytetu Łódzkiego. Wiedza z tego zakresu pozwoliła Jej na podjęcie nowych wyzwań w pracy zawodowej, najpierw w charakterze przedstawiciela handlowego „Boruty", następnie dyrektora ds. handlowych i marketingu w „Borucie-Kolor". Za swoje osiągnięcia, otrzymała wiele odznaczeń i wyróżnień m.in. Srebrny Krzyż Zasługi, Złotą Odznakę „Za zasługi dla Przemysłu Chemicznego", Zasłużony Pracownik ZPB „Boruta", Srebrną Odznakę Racjonalizatora Produkcji.

Zmarła w 2002 r.

Wciąż nam Ciebie brakuje Winiu!

* * *

W bieżącym numerze Informatora Chemika Kolorysty zamieszczamy przedruk ciekawego referatu nt. barwników zawiesinowych wygłoszonego przez naszą koleżankę Winię w 1995 roku w Kozubniku-Porąbce podczas XI Seminarium Szkoleniowego Polskich Kolorystów

Barwniki do barwienia włókien poliestrowych

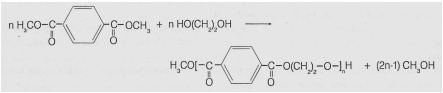
A. Antczak, J. Klencka, L. Mamińska, J. Wróblewski
Zakłady Przemysłu Barwników "BORUTA" S.A.

I. Wstęp

Pierwsze barwniki dyspersyjne pojawiły się w 1934 roku i były stosowane w postaci wodnych dyspersji do barwienia włókien octanowych.

Następnie, po pojawieniu się nylonu w 1938 roku zostały zastosowane do jego barwienia z nie najlepszymi efektami. Wybarwienia nylonu w porównaniu z wybarwieniami na octanie celulozy, dostępnymi wówczas pochodnymi azobenzenowymi charakteryzowały się bowiem słabymi odpornościami na czynniki mokre i tępymi odcieniami. Później zostały wyprodukowane Nylony mające charakter bardziej hydrofobowy (QIANA-DUP) i wybarwienia barwnikami dyspersyjnymi wobec przenośników dawały zadowalający efekt. Osiągnięto poprawę odporności na pranie w porównaniu z tradycyjnymi Nylonami. W latach 50-tych pojawiły się pierwsze włókna akrylowe, które barwiono barwnikami dyspersyjnymi pomimo niższego stopnia nasycenia w porównaniu z octanem celulozy. Wprowadzenie zmodyfikowanego włókna akrylowego (Teklanu) praktycznie wyeliminowało stosowanie barwników dyspersyjnych do tego typu włókna na rzecz barwników kationowych.

Poliester jako pierwsi otrzymali w 1941 roku w Anglii J. Whinfield i J. Dickson z estru dimetylowego kwasu tereftalowego i glikolu etylenowego.



Produkcję tego włókna rozpoczęto w Anglii w 1948 roku pod nazwą „Terylen", do barwienia którego zastosowano barwniki dyspersyjne.

Do dziś barwniki dyspersyjne są jedyną klasą barwników stosowanych z dobrymi efektami do barwienia włókien poliestrowych (1).

Produkcja włókna poliestrowego rosła cały czas. W latach 1970 - 1980 nastąpił ponad trzykrotny wzrost produkcji PE z 1.648.000 do 5.132.000 ton (2). Przewiduje się obecnie, że produkcja włókien poliestrowych będzie rosła o 5% rocznie w ciągu dłuższego czasu, natomiast w krajach Azji i Dalekiego Wschodu o 8% w skali roku (3). W związku z tym producenci barwników przeznaczali i wciąż przeznaczają znaczne środki na rozwój barwników dyspersyjnych do barwienia PE i jego mieszanek, szczególnie z celulozą. Świadczy o tym duża liczba nowych barwników o różnej budowie chemicznej, ukazująca się ciągle w literaturze patentowej.

Potwierdza ten fakt, także liczba barwników dyspersyjnych znajdujących się w Colour Index. Trzecia edycja Colour Index (1971) obejmuje 554 barwników dyspersyjnych, podczas gdy pierwsze uzupełnienie (1975 r.) i drugie (1982 r.) zawierają 1106 i 1206 barwników (4).

Tendencja pojawiania się nowych barwników utrzymuje się do dnia dzisiejszego.

Produkcją barwników dyspersyjnych zajmują się wszystkie czołowe firmy barwnikarskie na świecie, w tym Ciba, BASF, Bayer, ICI, Hoechst, Sandoz. W Polsce głównym producentem tej grupy barwników są ZPB „BORUTA" SA. w Zgierzu.

Ostatnio w centrum uwagi producentów znalazły się barwniki dyspersyjne pozwalające na krótsze, powtarzalne i bardziej ekonomiczne procesy barwienia, a także barwniki o większej odporności na czynniki mokre ze względu na wzrost zastosowania PE i jego mieszanek do produkcji odzieży sportowej i turystycznej. Również wprowadzenie tkanin wytwarzanych z mikrowłókien poliestrowych o wyższych walorach użytkowych, ale wymagających głębszych odcieni dla uzyskania tego samego efektu co na standardowym PE, stworzyło potrzebę znalezie-

nia nowych barwników dyspersyjnych. Innym bardzo istotnym aspektem branym pod uwagę przy proponowaniu nowych barwników dyspersyjnych jest problem zanieczyszczenia środowiska. Dąży się obecnie do jak największego zminimalizowania skutków wynikających z produkcji barwników dyspersyjnych i ich stosowania.

II. Własności i mechanizm barwienia włókien poliestrowych

Standardowe włókna poliestrowe charakteryzują się wieloma cennymi właściwościami fizykochemicznymi jak: duża wytrzymałość na ścieranie, zginanie, rozciąganie, odporność na działanie chemikalii, bakterii, pleśni.

Włókna te mają także pewne wady, np: trudna zabarwialność, skłonność do pilingu, niska higroskopijność, skłonność do ładowania elektrostatycznego i brudzenia.

Poprawę ich właściwości można osiągnąć przez zakłócenie symetrii liniowej makrocząsteczek polimeru, co powoduje zmiany w krystalizacji polimeru.

Obecnie najnowszą generacją włókien chemicznych - poliestrowych, poliamidowych i poliakrylonitrylowych są mikrowłókna.

Powszechnie mikrowłóknami określa się supercienkie włókna o masie liniowej od 0,1 do 1 dtex.

Tekstylia wykonane z mikrowłókien charakteryzują się dobrą układnością, miękkim i jedwabistym chwytem, komfortem użytkowania.

Szczególną zaletą wyrobów z mikrowłókien jest ich zdolność do oddychania. Ta cecha wynika z dużej gęstości wyrobu dochodzącej do 30 tys. włókien występujących w 1 cm^2 tkaniny. Powoduje to, że wyrób odporny jest na działanie wiatru i wody, przy jednoczesnym zachowaniu przepuszczalności pary i potu.

Barwienie wyrobów z mikrowłókien poliestrowych stwarza pewne trudności z uwagi na łatwą gniotliwość i załamanie tkaniny, nierównomierność wybarwień ze względu na szybkie wyczerpywanie barwnika zawiesinowego w początkowym etapie barwienia.

Z uwagi na to, że mikrowłókna poliestrowe w znacznie większym stopniu rozpraszają padające na tkaninę światło, wydają się znacznie jaśniejsze niż włókna standardowe wybarwione tym samym barwnikiem.

Wiąże się to z koniecznością użycia większej ilości barwnika zawiesinowego do zabarwienia mikrowłókna w stosunku do włókna standardowego.

Efektem tego może być niższa odporność wybarwień na czynniki mokre i tarcie. Mówiąc o wybarwialności włókien poliestrowych należałoby wyjaśnić mechanizm barwienia barwnikami zawiesinowymi. Przyjmując, za punkt wyjścia, że barwnik zawiesinowy jedynie w stanie rozpuszczonym w wodnej kąpieli farbiarskiej jest zdolny do wnikania we włókno i dyfuzji w kierunku jego wnętrza, tworząc roztwór stały, można rozróżnić następujące etapy procesu barwienia dyspersyjnego:

- zdyspergowane cząstki barwnika częściowo rozpuszczają się w wodzie,
- rozpuszczone cząstki barwnika wędrują do warstwy granicznej woda/włókno,
- zaadsorbowane cząstki barwnika rozpuszczają się we włóknie i kierują do jego wnętrza,
- następuje faza wyrównywania stężeń (dyfuzja), która przebiegając najwolniej decyduje ona w znacznej mierze o szybkości barwienia.

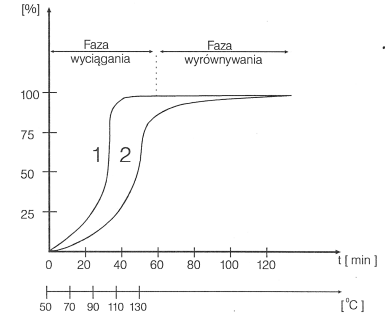
Wyszczególnione powyżej etapy barwienia - wyciąganie i wyrównywanie czyli ogólnie sorpcji barwnika mają istotny wpływ na równomierność wybarwień.

Sorpcja zależy od budowy chemicznej barwnika, początkowego stężenia barwnika w kąpieli, temperatury i czasu barwienia oraz natury termoplastycznej włókna.

Na rysunku 1. pokazano typową krzywą sorpcji barwnika zawiesinowego (o różnym stężeniu początkowym w kąpieli) na włóknie poliestrowym w metodzie HT.

1 - niskie stężenie początkowe barwnika w kąpieli,
2 - wysokie stężenie początkowe barwnika w kąpieli.

Rys. 1.

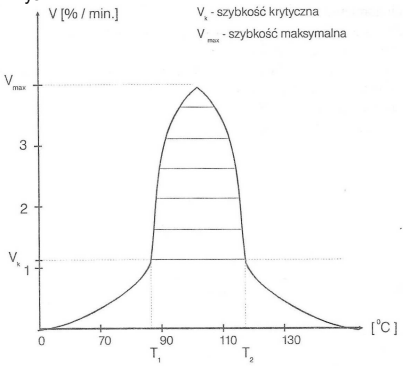


Różne nachylenia krzywych odpowiadają różnej szybkości sorpcji barwnika.

Jeżeli krzywa ma zbyt stromy przebieg, wybarwienia w fazie wyciągania są mniej lub bardziej nierówne. Koncepcje różnych systemów barwienia uwzględniają fakt, że każdy barwnik wykazuje krytyczną wartość szybkości sorpcji V_k powyżej której równomierność wybarwienia może być kwestionowana. Znajomość krytycznej wartości szybkości sorpcji i wykresu różniczkowego jej przebiegu, umożliwiają wyznaczenie takiego obszaru sorpcji, który jest bezpieczny dla równomierności wybarwień.

Zakładając, że wartość szybkości sorpcji barwnika wynosi 1,5 %/min to na rys. 2. zaznaczono zakresy temperatur T_1 do T_2, w których zachodzi możliwość nierównomiernego barwienia, a zmiana szybkości sorpcji jest konieczna.

Rys. 2.



W temperaturze poniżej T_1 i powyżej T_2 szybkość sorpcji jest niższa od 1,5 %/min i w tych obszarach temperatur szybkość sorpcji może być zwiększana. Te zmiany winno się uwzględniać w procesie barwienia przez odpowiednie sterowanie szybkością ogrzewania. Wpływać na równomierność wybarwienia możemy również przez zastosowanie odpowiednich wyselekcjonowanych środków pomocniczych.

Ogólnie środki wyrównujące należą do dużej grupy środków powierzchniowo czynnych, które gromadząc się na powierzchni podziału (fazy) mogą w znacznym stopniu zmienić właściwości powierzchniowe cieczy, w której są rozpuszczone. Działanie środków używanych do barwienia włókien poliestrowych polega na podwyższeniu rozpuszczalności barwników zawiesinowych. Na powierzchni włókna tworzy się cząsteczkowa warstwa, w której rozpuszcza się barwnik. Dzięki temu zapewniony jest równomierny rozkład barwnika w całej masie barwionego surowca. Podwyższona rozpuszczalność barwników zawiesinowych zwiększa ich skłonność do migracji i wywiera dodatni wpływ na wyrównywanie różnic kolorystycznych.

III. Budowa barwników i własności odpornościowe

Barwniki dyspersyjne są to barwne związki praktycznie nierozpuszczalne w wodzie, rozpuszczające się natomiast w rozpuszczalnikach organicznych. Stosuje się je do barwienia włókien syntetycznych, głównie PE, po rozdrobnieniu cząsteczek barwnika do wielkości ≤10 μ z użyciem substancji standaryzujących (dyspergatorów) w środowisku wodnym.

Udział dyspergatorów w barwniku może być różny i waha się w granicach od 40 do 90 %. Obecnie są tendencje zmniejszania procentowego udziału substancji standaryzujących w preparacie barwnikarskim. Przemawiają za tym czynniki ekonomiczne i ekologiczne.

W typowym barwieniu wyciągowym barwnik praktycznie w całości przechodzi na PE, podczas gdy środki standaryzujące jako

substancje rozpuszczalne pozostają w ściekach. Wybór środków standaryzujących jest istotny nie tylko ze względów ekologicznych. One bowiem mają wpływ na trwałości dyspersji barwnika w wysokich temperaturach i na jego zachowanie się w procesie barwienia.

W związku z tym barwniki dyspersyjne posiadające tę samą nazwę w Colour Index mogą się różnie zachowywać w kąpieli farbiarskiej, gdyż nazwa odnosi się tylko do ich części barwnych. Barwniki, które ukazały się w literaturze patentowej i w Colour Index w ciągu 60 lat istnienia barwników dyspersyjnych są bardzo różnorodne pod względem budowy chemicznej.

Do dziś nie udało się sformułować prostych reguł dla zależności pomiędzy budową barwnika, a jego własnościami odpornościowymi (5). Przyczyną tego są: przestrzenna budowa cząsteczki i oddziaływania elektronów, które powodują powstawanie anomalii. Z reguły żaden barwnik nie charakteryzuje się jednocześnie jednakowo dobrymi odpornościami na światło, czynniki mokre, tarcie, sublimację i spalinowe gazy, szczególnie ważne w przypadku barwników dyspersyjnych. Poniżej przedstawiono trzy główne układy chromoforowe barwników dyspersyjnych.

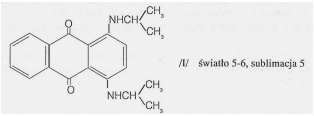
A. Barwniki antrachinonowe

Barwniki te powstały ponad 60 lat temu do barwienia octanu celulozy. Później zostały zastosowane do barwienia nylonu, trójoctanu celulozy i PE.

W latach 50 i 60-tych wprowadzono różne pochodne antrachinonu, dzięki czemu uzyskano jaskrawość odcienia, bardzo dobrą odporność na światło, dobre własności kryjące i dobrą powtarzalność.

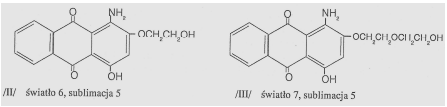
Barwniki antrachinonowe posiadają również wady, do których należą: słaba zdolność barwienia, słaba odporność na czynniki mokre, wysoka cena i zanieczyszczenie środowiska przy ich produkcji.

Pierwsze barwniki antrachinonowe stosowane do barwienia octanu celulozy charakteryzowały się prostą budową. Były to 1,4-diaminoantrachinon i 1-amino-4-hydroksyantrachinon. Pojawiające się później barwniki antrachinonowe charakteryzowały się bardziej rozbudowaną cząsteczką. C.I. Disperse Violet 15 jest barwnikiem, którego budowę można przedstawić wzorem I:

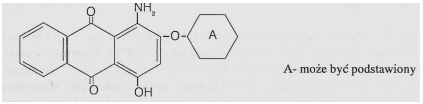


Barwi on octan i trójoctan celulozy, nylon i włókna akrylowe dając fiolety o niebieskim odcieniu. Zaletą tego barwnika jest barwienie bezciśnieniowe.

Barwnik ten otrzymuje się z reakcji leukochinizaryny z izopropyloaminą pod ciśnieniem. 1-aminoantrachinon stanowi bazę wielu antrachinonowych barwników. C.I. Disperse Red 53 i 55 mają budowę przedstawioną wzorami II i III:

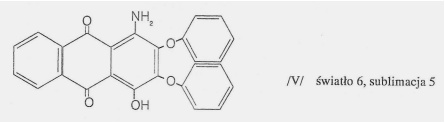


Łańcuchy boczne estru alkilowego spowodowały bardzo dobrą stabilność dyspersji i dały bardzo dobre odporności na światło i sublimację (4). Bardziej popularnym barwnikiem tego typu jest barwnik o wzorze IV (C.I. Disperse Red 60):

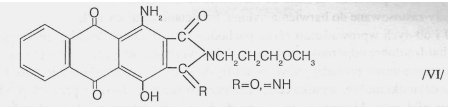


Barwnik ten ma dobrą odporność na światło (5-6), ale słabą odporność na sublimację (2-3). Te własności odpornościowe czynią go przydatnym do druku transferowego.

Wprowadzenie drugiej grupy fenoksy, co ma miejsce w przypadku barwnika C.I. Disperse Violet 26 i 31 spowodowało poprawę własności odpornościowych (wzór V):


/V/ światło 6, sublimacja 5

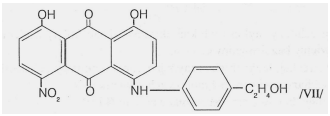
Bardzo interesującym barwnikiem antrachinonowym otrzymanym w firmie Du Pont jest czysty turkusowy błękit o wzorze VI (C.I. Disperse Blue 87 i 60).


/VI/

Barwnik ten ma wspaniałą odporność na światło (6-7), nawet w jasnych odcieniach. Jest ona spowodowana obecnością podstawnika karbonyloiminowego w pozycji orto do grupy aminowej, ściągającego elektrony. Podstawnik metoksypropyloaminowy przy azocie iminowym powoduje natomiast lepszą dyspersyjność i stabilność dyspersji. Barwnik ten ma również dobrą odporność na sublimację (5) i pot. Jest on używany do barwienia mieszaniny PE-wełna w jednej kąpieli.

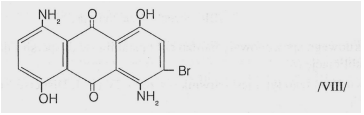
Lepszą moc krycia i lepsze własności odpornościowe ma barwnik firmy BASF, o budowie VI, gdzie R=NH (6).

Kilka ważnych handlowych błękitów antrachinonowych jest pochodnymi 4,5-dinitro-(lub diamino)-1,8-dihydroksyantrachinonu i 4,8-dinitro (lub diamino)-1,5-dihydroksyantrachinonu. Barwnik o wzorze VII:


/VII/

jest błękitem o dobrych odpornościach zarówno na octanie jak i na PE, ale jest stosunkowo drogi.

Szczególnie interesującym jest barwnik o wzorze VIII (C.I. Disperse Blue 56) barwiący PE na żywy błękitny kolor. Wybarwienia tym barwnikiem charakteryzują się dobrą odpornością na światło, temperaturę i pot. Może być on stosowany do jednokąpielowego barwienia mieszanek PE - wełna. W połączeniu z C.I. Disperse Yellow 64 jest używany jako zielony barwnik o dobrych odpornościach.


/VIII/

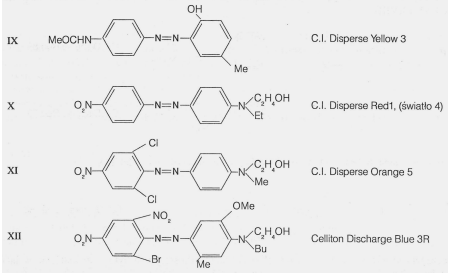
Barwniki antrachinonowe odegrały znaczącą rolę w rozwoju druku transferowego, dzięki niezbędnej w warunkach aplikacyjnych stabilności sprzęgniętej z odpornością na światło. Do barwników antrachinonowych produkowanych z myślą o druku transferowym należy 1-amino-2-cyjano-4-etylo-aminoatrachinon i 1-amino-2-cyjano-4-anilinoatrachinon. Wprowadzenie grup cyjanowych spowodowało polepszenie odporności na światło w odniesieniu do 1,4-dialkiloamino- i 1-amino-4-alkiloaminoantrachinonów popularnych błękitów stosowanych wcześniej do druku transferowego (7,8).

Barwniki antrachinonowe są do dziś stosowane również do barwienia obić samochodowych, co zawdzięczają swym wybitnym odpornościom na światło. Są również ciągle używane do barwienia octanu i trójoctanu celulozy, nylonu i ich mieszanek z PE. Głównym ich zastosowaniem obecnie jest trójchromatyczne barwienie w jasnych odcieniach, gdzie dzięki dobremu kryciu, powtarzalności i własnościom wyrównującym są trudne do zastąpienia. Badania nad dyspersyjnymi barwnikami antrachinonowymi są kontynuowane. Japończycy wprowadzili bezrtęciowe procesy otrzymywania półproduktów antrachinonowych. Firma Ciba-Geigy wprowadziła ostatnio nowy barwnik antrachinonowy Terasil Brilliant Blue FFL (C.I. Disperse Blue 361), jasny błękit o wysokiej odporności na światło. Są to jednakże wyjątki i większość prac z zakresu barwników dyspersyjnych skoncentrowanych jest na innych typach barwników.

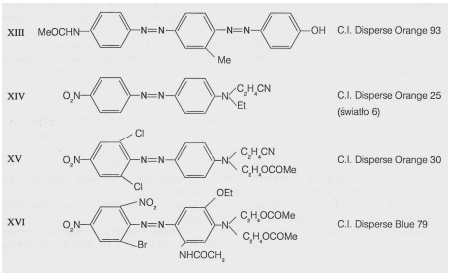
B. Barwniki azowe

Pierwsze barwniki azowe były stosowane podobnie jak barwniki antrachinonowe do barwienia włókien octanowych.

Pod względem budowy chemicznej były to proste pochodne azobenzenowe. Należały do nich barwniki przedstawione wzorami IX-XII:



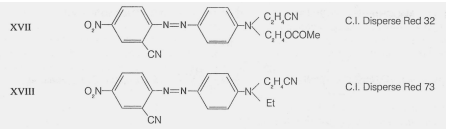
Stosowanie tego typu barwników do barwienia PE nie dawało zadowalających wyników. Otrzymywano tępe wybarwienia o niskiej odporności na światło spowodowanej obecnością grup hydroksylowych w cząsteczce barwnika. Niektóre z nich nie wykazywały powinowactwa do włókna poliestrowego. Wprowadzenie barwienia wysokotemperaturowego umożliwiło modyfikację tych barwników. Zwiększono masy cząsteczkowe oraz zastąpiono grupę β-hydroksyetylową grupami β-cyjano- lub β-acetoksyetylową. Zmiany te dotyczyły komponentu biernego, co obrazują przykłady barwników XIII-XVI:



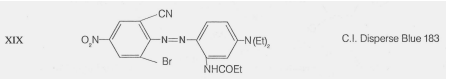
Obecność grup będących akceptorami elektronów spowodowała zwiększenie odporności na światło.

Rewelacyjnymi barwnikami okazały się barwniki przedstawione wzorami XV i XVI, które są do dziś produkowane przez wiele firm barwnikarskich.

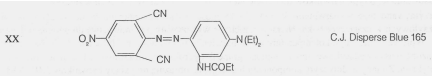
Dalsze zmiany dokonujące się w budowie chemicznej dyspersyjnych barwników azowych dotyczyły komponentu czynnego. Najpierw zamiast 2,4-dinitroaniliny zastosowano do produkcji czerwieni i rubinów 2-cyjano-4-nitroanilinę osiągając dla nowych barwników poprawę odporności na światło (wzory XVII i XVIII):



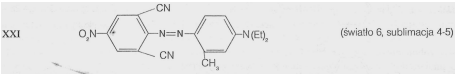
a następnie 2-cyjano-6-bromo-4-nitroanilinę do produkcji czerwonych błękitów



Znaczącym krokiem w rozwoju azowych barwników dyspersyjnych było wprowadzenie w latach 70-tych barwnika o budowie przedstawionej wzorem XX:



Jest to czysty, żywy błękit z dobrymi odpornościami nie osiąganymi dla wcześniej produkowanych barwników azowych. Posiada on niezwykłą moc farbiarską, jest trzykrotnie mocniejszy niż popularny barwnik antrachinonowy C.I. Disperse Blue 56 (wzór VIII) ma również lepsze odporności na pranie i wysokie temperatury Dzięki tym własnościom jest stosowany do barwienia mieszanek PE/celuloza w metodach ciągłych. Ma jednak odcień wyraźnie zieleńszy niż atrachinonowy C.I. Disperse Blue 56 i dlatego nie można go w pełni zastąpić. Ominięto tą przeszkodę produkując nowy barwnik o podobnej budowie C.I. Disperse Blue 366.



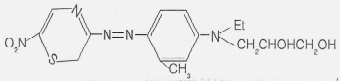
Barwnik ten jest bardziej czerwonym błękitem niż C.I. Disperse Blue 56 i w mieszankach np. z C.I. Disperse Blue 165 daje odcień podobny do barwnika antrachinonowego.

Odrębną pod względem budowy chemicznej grupę wśród azowych barwników dyspersyjnych stanowią barwniki zawierające w swej cząsteczce układy heterocykliczne.

Stosowane są one zarówno jako komponenty czynne jak i bierne. Jednym z pierwszych komponentów heterocyklicznych czynnych zastosowanym do produkcji czerwieni C.I. Disperse Red 58 i błękitu C.I. Disperse Blue 15 był 2-amino-6-metoksybenzotiazol (9).

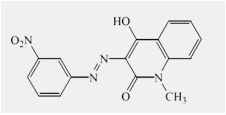
Następnie został wprowadzony przez firmę Eastman Kodak 2-amino-6-metylosulfonylobenzotiazol (10) i 2-amino-5-nitrotiazol (11). Barwnik o budowie przedstawionej wzorem XXII wyprodukowany do barwienia octanu celulozy jest błękitem mającym bardzo dobre odporności na światło i produkty spalania gazów, co było dużym osiągnięciem w latach 50-tych.

XXII



Następnie na skutek rozwoju włókna poliestrowego pojawiły się nowe heterocykliczne komponenty czynne takie jak: 2-amino-5,6-dichlorobenzotiazol (12), 2-amino-5-etylo-tio-1,3,4-tiodiazol (13), 3-amino-5-nitro-2,1-izobenzotiazol (14) i 2-amino-3,5-dinitrotiofen (15), na których otrzymywano czyste szakrłaty, czerwienie, błękity i zielenie.

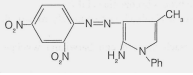
Barwniki azowe z heterocyklicznym układem w komponencie biernym początkowo były również przeznaczone do barwienia włókien octanowych, szczególnie do otrzymywania żółcieni. Typowym przykładem jest barwnik o budowie określonej wzorem XXIII (C.I. Disperse Yellow 5)



światło 5-6, sublimacja 4-5

Do dziś barwnik ten stosowany jest do barwienia włókien octanowych, nylonu i PE. Innym układem heterocyklicznym wykorzystanym jako komponent bierny jest układ pirazolonowy. Barwniki zawierające ten układ charakteryzują się dobrymi własnościami odpornościowymi, dobrą wydajnością kolorystyczną i czystością wybarwień. Typowym przykładem jest C.I. Disperse Orange 56, barwnik o budowie przedstawionej wzorem XXIV:

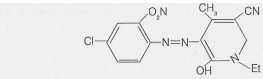
XXIV



(światło 5-6, sublimacja 5)

Doniosłym odkryciem w zakresie heterocyklicznych komponentów biernych jest układ pirydynowy, na którym produkowanych jest wiele żółcieni o bardzo dobrych własnościach odpornościowych i dużej odporności na pH. Reprezentantem tej grupy jest barwnik przedstawiony wzorem XXV:

XXV



C.J. Disperse Yellow 211

Rozszerzono dla tych barwników zakres barwy do jasnych czerwieni wprowadzając pochodną 2,6-diamino-3-cyjano-4- metylopirydynę (16). Barwniki azowe z układami heterocyklicznymi rozwijają się w dalszym ciągu.

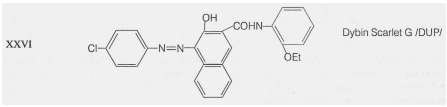
W ostatnich latach firma ICI opracowała nowy, tiofenowy błękit nieco bardziej czerwony niż C.I. Disperse Blue 56 (wzór VIII), ale jaskrawszy obalając w ten sposób ostatecznie mit, że monoazowe barwniki dyspersyjne nie mogą osiągnąć żywości odcieni barwników antrachinonowych (3).

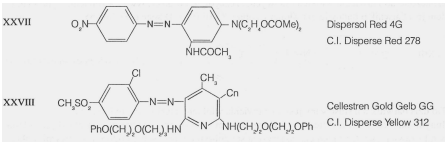
Barwnik ten sprzedawany jako Dispersol Blue C-RN 200% granulat jest błękitem o znacznie lepszej odporności na wysokie temperatury od innych błękitów azowych i barwnika antrachinonowego C.I. Disperse Blue 56.

Azowe barwniki dyspersyjne odgrywają znaczącą rolę w specjalnych procesach aplikacyjnych. Barwniki: Dispersole (ICI),

Cellestreny (BASF) i Dybln (DUP) są stosowane do druku mieszanki PE/celuloza.

Charakteryzują się one długimi łańcuchami w postaci grup estrowych lub alkiloaminowych. Te wyselekcjonowane pod względem budowy barwniki dają wydruk o jednakowym zabarwieniu obydwu składników mieszanki tj. PE i celulozy o ostrych konturach. Typowymi przykładami są poniżej przedstawione barwniki:





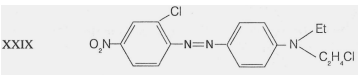
Alkoksykarbonylowe grupy występujące w barwniku ulegają hydrolizie w rozcieńczonych alkaliach do grup hydroksylowych, co daje barwnik rozpuszczalny w wodzie z małym lub żadnym powinowactwem do celulozy i PE. W ten sposób minimalizuje się proces brudzenia celulozy.

Barwniki typu Dispersoli PC, które rozpuszczają się w alkaliach spowodowały rozwój drukowania PE metodą alkaliczną druku wywabowego.

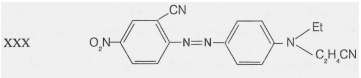
Barwniki te znalazły zastosowanie także w procesach ulepszonego barwienia wyciągowego PE i mieszanki PE/celuloza.

Zamiast bowiem obróbki redukcyjnej hydrosulfitem wobec sody kaustycznej mającej na celu usunięcie resztek barwnika z powierzchni włókna (co pogarsza odporność na czynniki mokre) barwnik usuwa się za pomocą prostych alkalii.

W przypadku druku transferowego dyspersyjne b-ki azowe ustępują pola barwnikom antrachinonowym. Wyprodukowany do tego celu barwnik o wzorze XXIX nie odniósł sukcesu handlowego:



Przykładem barwnika stosowanego w szybkich metodach barwienia jest C.I. Disperse Red 73 (Foron Rubine RD-FGL 200%) o wzorze XXX:



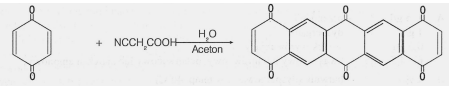
Barwniki stosowane w szybkich metodach barwienia muszą spełniać określone wymagania, do których między innymi należą: trwała dyspersja barwnika w wysokich temperaturach, wysoki stopień wyciągania i krótki czas utrwalania (18).

Ten sposób barwienia pozwala na znaczne obniżenie kosztów w stosunku do metod tradycyjnych (19).

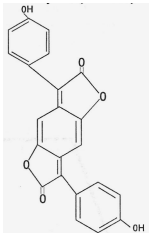
C. Barwniki policykliczne

Barwniki heterocykliczne zajmują znaczącą pozycję wśród barwników dyspersyjnych. Ich rozwój jest ciągle aktualny, a w literaturze patentowej ukazała się w ciągu 60 lat duża liczba różnych typów strukturalnych.

Największą rewelacją wśród barwników heterocyklicznych są obecnie barwniki benzenodifuranowe. Pierwsze kroki w kierunku ich odkrycia zrobił Junek, opisując w 1960 roku tworzenie nowej czerwieni w reakcji benzochinonu z kwasem cyjanooctowym wg schematu:



Greenhalgh (20) w ICI powtórzył tą reakcję i ustalił rzeczywistą budowę nowego barwnika, pierwszego barwnika benzenodifuranowego (wzór XXXIV):



Barwnik ten okazał się nieciekawą, tępą niebieską czerwienią bez wartości handlowej, ale odegrał doniosłą rolę w rozwoju barwników o budowie benzenodifuranowej. Kontynuacja bowiem prac badawczych nad barwnikami benzenodifuranowymi prowadzona w ICI doprowadziła do opracowania kilku marek handlowych: Dispersolu Red CBN wprowadzonego na rynek w 1985 roku, Dispersolu Brilliant Scarlet DS w 1989 roku i Dispersolu Brilliant Red DSF w 1992 roku.

Barwniki te sprzedawane są w formie granulatu i płynu do barwienia ciągłego i wyciągowego.

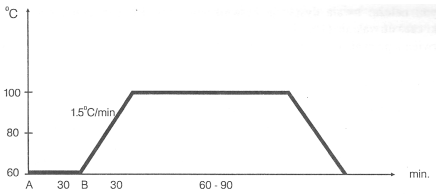
Poszukuje się nowych benzodifuranowych barwników z naciskiem na błękity i granaty. Barwniki benzodifuranowe zawdzięczają swój rozwój wspaniałym własnościom odpornościowym, szczególnie na czynniki mokre. Pod tym względem nie mają sobie równych i nawet w przypadku barwienia mikrowłókien poliestrowych, gdzie wymagana jest większa ilość barwnika, co wiąże się ze zmniejszeniem odporności na pranie, barwniki benzodifuranowe ciągle mają akceptowalne wartości odporności na wodę.

IV. Metody aplikacji barwników dyspersyjnych

Barwniki dyspersyjne mają ograniczoną rozpuszczalność w H_20, maksymalnie do 100 mg/l w 100°C, posiadają wielkość cząsteczek 1:10 mikronów i wymagają specyficznych, zróżnicowanych metod ich aplikacji. Jedną z pierwszych było barwienie poliestru barwnikami zawiesinowymi metodą wyciągową w temp. 100°C z przenośnikami.

Schemat barwienia tą metodą pokazano na rys. 3.:

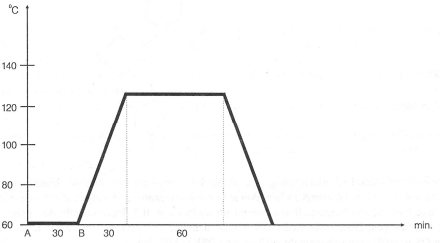
Rys. 3.



0,5 g/l - środek wyrównujący
pH 4,5 - 5,5 - kwas octowy lub mrówkowy, octan sodowy lub siarczan amonowy
x %- barwnik (dyspergowanie w temp. 40°C).

Drugą, do niedawna najbardziej popularną metodą było barwienie wyciągowe HT w temp. 130°C. Jej schemat przedstawiono na rys. 4.:

Rys. 4.



1 g/l - dyspergator
0,5 - 1 g/l - środek wyrównujący
pH 4,5 - 5,5 - kwas octowy lub mrówkowy, octan sodowy lub siarczan amonowy
x %- barwnik (dyspergowanie w temp. 40°C).

Decydującymi czynnikami wpływającymi na uzyskanie efektu barwienia poliestru metodą HT w temp. 130°C są:
- wrażliwość barwnika na redukcję,
- wrażliwość barwnika na hydrolizę,
- wrażliwość barwnika na jon metalu,
- wrażliwość barwnika na różne powinowactwo substratu,

- możliwość wytrącania się oligomerów z substratu,
- trwałość na tarcie wybarwień o dużej głębokości.

Śladowa obecność czynników redukujących w procesie barwienia w temp. 130°C może wpływać niekorzystnie na barwniki azo-dyspersyjne np. powodować zmianę odcienia wybarwień.

Innym niebezpieczeństwem podczas barwienia jest stosowanie wody zmiękczonej permutytami, co może prowadzić do powstawania sody kalcynowanej, która przesuwa pH kąpieli farbiarskiej. Ten proces może niekorzystnie wpływać na wydajność i jaskrawość barwników dyspersyjnych.

Barwniki dyspersyjne oparte na antrachinonie są wrażliwe na jony metali. Z jonami miedzi lub żelaza dają tzw. kompleksy „chelatowe", które mogą powodować obniżenie wydajności kolorystycznej i przytępienie wybarwień.

Wspomniane wcześniej możliwości otrzymywania różnych poliestrów np. modyfikowanych, mikrowłókien i innych, jak również takich samych, lecz przez różnych producentów powodują niejednakowe ich powinowactwo do barwników dyspersyjnych.

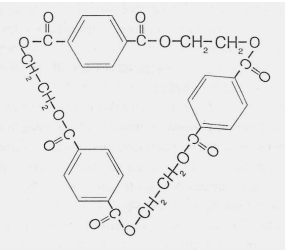
Jeśli barwiony materiał zawiera poliester różnego pochodzenia lub różnej jakości, inny w wątku i osnowie, nie jest możliwe uzyskanie jednorodnego odcienia wybarwień.

Można to oczywiście minimalizować przez zastosowanie odpowiednich środków wyrównujących.

Wiele barwników dyspersyjnych ma niskie nasycenie na poliestrze i użycie ich w ilości ponad 3-4% do masy włókna nie powoduje przyrostu głębokości wybarwienia.

Barwniki takie osadzają się na powierzchni materiału, ewentualnie na elementach maszyny farbiarskiej powodując obniżenie trwałości wybarwień szczególnie na tarcie. W takim przypadku korzystne jest użycie dwóch lub trzech barwników o podobnym odcieniu, ale różnej budowie chemicznej. Istotnym problemem barwienia poliestru szczególnie texturowanego jest występowanie oligomerów, czyli białego osadu, na materiale lub częściach maszyn farbiarskich. Powoduje to kłopoty polegające na pyleniu, obniżeniu jaskrawości wybarwień, trudności z przerobem włókien.

Pod pojęciem oligomerów rozumiemy cykliczny trimer powstający podczas inicjowanej estrem wymiany dimetylotereftalanu i glikolu etylenowego o następującej strukturze:



Producenci włókna określają, że udział oligomerów w włóknie poliestrowym wynosi 0,5-3%. Z licznych publikacji wiadomo, że podczas barwienia włókna w wysokiej temperaturze 130°C i pod zwiększonym ciśnieniem, a więc w czasie hydrotermicznej obróbki włókna następuje rozluźnienie jego struktury, co sprzyja migracji oligomerów z jego wnętrza do kąpieli, w której to oligomery częściowo rozpuszczają się.

Dopiero w czasie ochładzania kąpieli, przed spuszczeniem z aparatu, następuje przekształcenie ich w postać nierozpuszczalną, krystaliczną i częściowe osadzanie się ich na wyrobie włókienniczym i aparacie.

Możliwe jest również ekstrahowanie substratu za pomocą drogich rozpuszczalników np. Dioxanu, który może rozpuszczać oligomer.

Dobre wyniki w zmniejszaniu wydzielania oligomerów można uzyskać stosując polski środek Roligotex R „Rokita".

Trzecią bardzo upowszechniającą się metodą barwienia włókien poliestrowych zarówno w kraju jak i na świecie są tzw. „szybkie metody barwienia".

Nowe urządzenia farbiarskie np. Jet-y spełniają wymagania szybkiego barwienia, charakteryzują się wysoką wydajnością cieplną oraz bardzo intensywnym i równomiernym obiegiem kąpieli w stosunku do

aparatów tradycyjnych. W urządzeniach nowej generacji kąpiel farbiarska może być podgrzewana z szybkością 6-10°C/min, chłodzona 5-8°C/min i przepływać przez materiał z szybkością 60-100 l/min/kg, a jej krotność wynosi 1:3 do 1:8.

Oczywiście, oprócz nowych urządzeń farbiarskich istotne znaczenie przy barwieniu metodami szybkimi mają barwniki dyspersyjne. Firmowe informacje techniczne podkreślają, że tego rodzaju barwniki posiadają wyrównany poziom właściwości kinetycznych, przez to zapewniają doskonałą powtarzalność kolorystyczną. Obok ogólnie dobrych odporności użytkowych, barwniki te wykazują dobre właściwości wyrównywania, trwałość dyspersji, niewrażliwość na zmiany pH i jony metali ciężkich oraz wpływy redukcyjne. Charakteryzują się równomiernością adsorbcji i intensywną dyfuzją do wnętrza włókna, dobrą zdolnością jednorodnego mieszania dla trzeciorzędowych odcieni, co jest możliwe jeśli elementy w kombinacji wyciągają na włókno podobnie lub z tą samą prędkością.

Ponadto praktyczna wielkość i masa cząsteczkowa barwników odgrywają również znaczącą rolę. Wyższa masa cząsteczkowa powoduje podwyższenie trwałości na sublimację, ale obniża szybkość dyfuzji.

Niektórzy producenci barwników dyspersyjnych wydzielili ze swoich asortymentów barwniki szczególnie przydatne do szybkich metod barwienia.

Większość z wyżej wymienionych grup barwników zawiesinowych do szybkich metod barwienia jest wieloskładnikowymi mieszankami barwników o tych samych lub zbliżonych odcieniach. Ich zdolność do otrzymywania intensywnych wybarwień, wyciągania barwników do „czystej" kąpieli oraz zgodność w barwieniu trójchromatycznym i dużą szybkością sorpcji tłumaczy się nieaddytywnym zachowaniem się składników w mieszance. W tego rodzaju nie addytywnych mieszankach określone właściwości poszczególnych składników nie sumują się.

Charakterystycznymi cechami omawianego systemu barwienia są:

- początek barwienia w temp. powyżej 70°C, - zróżnicowana szybkość ogrzewania w krytycznym obszarze szybkości sorpcji,
- zróżnicowany czas i temp. barwienia w części dyfuzyjnej 5-30 min., temp. 125-135°C w zależności od głębokości wybarwień,
- ściśle określone zestawy środków pomocniczych do procesu barwienia.

Jednymi z bardziej wydajnych i efektywnych metod barwienia są metody ciągłe. Rzadko stosowane do barwienia tkanin z czystego poliestru znalazły szerokie uznanie do barwienia mieszanek PE/Bawełna. Przykładem może być metoda Thermosol - składająca się z następujących etapów:

- napawanie,
- wstępne suszenie w podczerwieni,
- suszenie 100 - 130°C,
- dogrzewanie 190 - 230°C czas 90, 4- 45 sek.,
- płukanie, pranie, płukanie.

Generalnie kąpiel napawająca zawiera:

x g/l - barwnik dyspersyjny,
5-10 g/l - środek antymigracyjny,
1 - 2 g/l - środek zwilżający,
1 g/l - środek sekwestrujący,
pH 5 - 5,5 - np. kwas winowy.

Omawiając możliwości aplikacji barwników zawiesinowych nie można pominąć możliwości ich stosowania do druku poliestru. Powinny to być wyselekcjonowane barwniki o szczególnie wysokich trwałościach na sublimację, odpowiednio standaryzowane i rozdrobnione, co warunkuje tworzenie dobrych roztworów koloidalnych w paście drukarskiej, łatwość dyfuzji barwnika z zagęszczeniem w głąb włókna, dobre wyrównywanie barwnika we włóknie oraz odpowiednie odporności wydruków. Niedostateczna odporność w czasie działania wysokich temperatur powoduje występującą podczas utrwalania lub w obróbce wyrobów gotowych (plisowanie, prasowanie) sublimację barwników. Wywołuje to zmiany odcienia, jak również migrację barwnika na niezadrukowane płaszczyzny tkaniny.

Odporność wydruków na czynniki mokre i tarcie w znacznym stopniu zależy od sposobu ich utrwalania.

Przykładowy skład farby drukarskiej jest następujący:

x g/kg - barwnik,
400 - 500 g/kg - zagęszczenie
(Indalca PA 3 - 10%, AGBV - 10%)
pH 5,5 - kwas winowy lub cytrynowy
10 g/kg - Nitrol S
y g/kg - woda.

Utrwalanie wydruków.

Po druku i suszeniu barwnik na tkaninie poliestrowej utrwalamy:

- w parze nasyconej pod zwiększonym ciśnieniem w temp. 125 - 130°C w czasie 30 min.
- w parze przegrzanej w temp. 170 180°C w czasie 8 - 6 min.
- przez dogrzewanie w temp. 190 - 210°C w czasie 1,5 - 1 min.

V. Zakończenie

Podstawowym zastosowaniem barwników dyspersyjnych jest barwienie włókien syntetycznych, jednakże niewielkie ich ilości zużywane są do barwienia dymów, tworzyw sztucznych i włókien naturalnych (kożuchów).

Rozwijającym się zastosowaniem jest barwienie mieszanek PE/celuloza.

Należy oczekiwać, iż przyszłość barwników dyspersyjnych będzie związana z konsumpcją włókien syntetycznych.

W obecnej chwili wprowadzenie nowych włókien syntetycznych wydaje się mało prawdopodobne, jednakże biorąc pod uwagę osiągnięcia jakie dokonują się w biotechnologii nie można tego wykluczyć w przyszłości.

Należy oczekiwać, że w najbliższym czasie z przyczyn ekonomicznych uwaga będzie skoncentrowana nad doskonaleniem technik aplikacyjnych. Bardziej wymagające warunki aplikacji stworzą konieczność dalszej poprawy formy fizycznej i standaryzacji barwników dyspersyjnych.

Wymagania w zakresie ekologii, ekonomii, nowych własności kolorystycznych i odpornościowych spowodują konieczność wprowadzenia dalszych zmian w budowie chemicznej barwników.

LITERATURA

1. Waters JSDC 66 (1950) 609
2. Dawson Rev. Prog. Coloration 14 (1984) 90
3. Leaver i inni Textile Chemist and Colorist 24 (1992) 18
4. Ayyangar i inni Colourage 32 (1985) 15
5. Giles i inni Rev. Prog. Coloration 12 (1982) 58
6. N. R. Ayyangar i inni Colourage 36 (1989) 27
7. LBH USP 3, 893, 801 (1975)
8. YCL BP 1403619 (1975)
9. BIOS 1548 203
10. E. Kodak BP 723 933 (1951)
11. E.Kodak BP 744 877 (1952)
12. Marietta BP 1256 434 (1968)
13. E. Kodak BP 1275 603 (1968)
14. BASF BP 1112 146(1965)
15. ICI BP 1394 368 (1972)
16. BASF BP 1422 650 (1972)
17. Griffiths i inni JSDC 93 (1977) 176
18. Kamat Colourage 28 (1985) 25
19. Jakob Colourage 3 (1985) 23
20. Greehhalgh i inni JSDC 110 (1994)

BOGDAN MŁYNARSKI (1936-2021)

W sierpniu 2021 r. pożegnaliśmy naszego przyjaciela i kolegę Bogdana Młynarskiego. Bogdan Młynarski urodził się 16 listopada 1936 r. w Łodzi.

Po ukończeniu szkoły, mając 17 lat w 1953 r. rozpoczął pracę w Zakładach Przemysłu Bawełnianego im. Feliksa Dzierżyńskiego na drukarni jako pomocnik drukarza na drukarkach wałowych. Taki był początek zdobywania coraz wyższej pozycji i uznania w przebiegu pracy i praktyki zawodowej.

W latach 1963-1967 pracował w Zakładach Przemysłu Bawełnianego im. Ludwika Marchlewskiego (przemianowanych na ZPB „Poltex") początkowo jako technolog, następnie jako mistrz zmianowy drukarni.

Od 1967 r. był kierownikiem barwiarni w Zakładach Przemysłu Dziewiarskiego „Femina", a w 1970 r. został kierownikiem samodzielnego oddziału w ZPDz. im. Teodora Duracza, w którym mieściła się barwiarnia i wykończalnia (w 1992 r. zmieniono nazwę zakładu na ZPDz. „Delta"). W 1996 r. załamanie się gospodarki i recesje przemysłu lekkiego spowodowały, że właścicielem oddziału farbiarni i wykończalni ZPDz. „Delta" zostało Przedsiębiorstwo Handlowo-Usługowe „Hurtimex" Sp. z o.o., a kierownikiem barwiarni i wykończalni pozostał w dalszym ciągu Bogdan Młynarski.

W 1982 r. Ministerstwo Obrony Narodowej nadało Bogdanowi Młynarskiemu BRĄZOWY MEDAL ZA ZASŁUGI DLA OBRONNOŚCI KRAJU (ZPDz."Delta" produkowały dresy, wówczas wyposażenie w umundurowaniu dla wojska), a w 1986 r. Ministerstwo Przemysłu Chemicznego i Lekkiego wyróżniło Go ZŁOTĄ ODZNAKĄ „ZASŁUŻONY PRACOWNIK PRZEMYSŁU LEKKIEGO".

Po przejściu na emeryturę, w 1998 r., Bogdan Młynarski rozpoczął pracę w firmie OLEA Polska Sp. z o.o., a od 2004 r. w firmie PPHU Sp.j. CONSAY produkującej rajstopy i skarpety. W latach 2006-2008 pracował w firmie VISPOL s.c. dystrybującej środki pomocnicze dla włókiennictwa. W przedsiębiorstwach tych pracował jako technolog w dziedzinie chemicznej obróbki włókien.

Prace podjęte od wczesnych, młodzieńczych lat umożliwiły Mu poznanie w praktyce technologii obróbki chemicznej włókien i stosowanie barwników. Bogdan tę wiedzę nabył w wieloletniej, 55-letniej pracy i wykorzystał w zawodzie kolorysty.

Jak zapisał się w pamięci przyjaciół, współpracowników, a także wśród młodych absolwentów uczelni. Bogdana Młynarskiego wspomina absolwentka Politechniki Łódzkiej:

„Bogdan Młynarski był moim przełożonym w pierwszej pracy, jaką podjęłam po studiach chemicznych w farbiarni Zakładów Przemysłu Dziewiarskiego „Delta". Powierzył mi od początku trudne stanowisko mistrza zmianowego farbiarni, co było nie lada wyzwaniem. W zakładzie panowała bardzo przyjazna atmosfera i dzięki innym współpracownikom dość szybko wdrożyłam się do zawodu. W kolejnych latach awansowałam na stanowisko technologa farbiarni. Przez

13 lat pracy w ZPDz. „Delta" miałam możliwość rozwijać się zawodowo. Pan Młynarski motywował nas, młodych pracowników do kształcenia się, wysyłał nas m.in. na kurs języka niemieckiego. Mieliśmy możliwość uczestnictwa w szkoleniach organizowanych przez Zjednoczenie Przemysłu Dziewiarskiego. Dzięki rozległym kontaktom p. Bogdana z firmami zagranicznymi w naszej farbiarni były organizowane próby technologiczne z nowymi barwnikami i technologiami wykończalniczymi. Braliśmy udział w szkoleniach organizowanych przez producentów barwników i maszyn włókienniczych zarówno w Polsce jak i za granicą.

Pan Młynarski był znany w naszym „kolorystycznym towarzystwie" i miał również kontakty z technologami i kierownikami innych farbiarni i dzielił się tymi kontaktami. Braliśmy często udział w próbach w innych zakładach dziewiarskich poznając większość technologów z branży dziewiarskiej oraz stosowane w ich zakładach technologie i maszyny. Pan Młynarski zostawiał nam dużą swobodę działania, próby nie zawsze kończyły się powodzeniem, a jednak nigdy nie ponosiliśmy odpowiedzialności za niepowodzenie, całą odpowiedzialność brał na siebie nasz szef.

W naszym zespole farbiarni panowała świetna atmosfera, co skutkowało również dalszymi przyjaźniami i spotkaniami towarzyskimi w starym zespole, gdy nasze drogi zawodowe już się rozeszły.

Praca pod skrzydłami takiego szefa pozwoliła mi na rozwój zawodowy i podejmowanie kolejnych wyzwań aż do zostania przedstawicielem firmy chemicznej.

Pan Młynarski był dla mnie nie tylko bezpośrednim przełożonym przez pierwsze 13 lat pracy, ale był też trochę jak przewodnik/mentor, który pokierował moją drogą zawodową w późniejszych latach".

Cechy carakteryzujące osobowość Bogdana Młynarskiego przedstawiają fragmenty wspomnień osób ze środowiska kolorystów:

− „(…) Moja znajomość z Bogdanem zaczęła się w pierwszych latach pracy zawodowej po studiach. Był to także początek Jego kariery zawodowej w przemyśle dziewiarskim. Pełnił wówczas funkcję kierownika wykończalni w Zakładach Przemysłu Dziewiarskiego „Femina". Podczas mojej pierwszej wizyty pierwszego spotkania z Nim odczułam życzliwość i doznałam miłego wrażenia. Byłam wówczas pracownikiem Ośrodka Kolorystycznego przy Centralnym Laboratorium Przemysłu Dziewiarskiego i Pończoszniczego. Moje pozytywne wrażenie z Bogdanem potwierdzili wkrótce pozostali pracownicy Ośrodka Kolorystycznego. W tym czasie „Femina" była zakładem specjalizującym się w produkcji damskich wyrobów bieliźnianych i odzieżowych z włókien syntetycznych, głównie poliamidowych i sztucznych – wiskozowych. Wykończalnia była wyposażona w nowoczesne maszyny do barwienia i wykończenia dzianin. W krótkim czasie stała się „poligonem" doświadczalnym przy wdrażaniu nowych technologii. W naszych działaniach uczestniczył Bogdan, wspierał nas, angażując się bez reszty we współpracy z nami, dzieląc się swoją wiedzą praktyczną.

Z czasem przez sympatię zaczęliśmy Go nazywać Misiem, a potem Bodziem. Po latach, nasze koleżeńskie relacje przerodziły się w prywatne, serdeczne przyjaźnie trwające dziesiątki lat (…)".

- „(…) Pracę zawodową Bogdan Młynarski rozpoczął w latach pięćdziesiątych w przemyśle włókienniczym i do końca swojej aktywności zawodowej został mu wierny. Dbał o swoich podwładnych i kilku z nich zostało Jego przyjaciółmi. podobnie było z Jego działalnością w naszej kolorystycznej organizacji. Aktywnie uczestniczył w przygotowaniach do naszych seminariów, spotkań i balów kolorystów, w których oczywiście brał udział.

Słowo pisane nie było mocną stroną Jego działalności, więc nie ma Jego pisanych przekazów, wspomnień i artykułów. Dlatego postanowiliśmy przedstawić i scharakteryzować tę nietuzinkową postać w świetle Jego powiedzeń i aforyzmów.

Lubił bardzo prowadzić samochód, ale czynił to bardzo ostrożnie. Niezależnie od pierwszeństwa na skrzyżowaniu, zawsze zwalniał. Jeżeli ktoś Mu zwracał uwagę, że miał pierwszeństwo i zwalnianie było zbędne

mówił:- *W Anglii jest taki cmentarz gdzie chwają tych co mieli pierszeństwo*.

Był bardzo dumny ze swojego syna, który jest weterynarzem i w swoim czasie prowadził audycje na tematy weterynaryjne w radiu *Parada*. Mówił o nim: *Mój syn zszedł na psy*.

O swojej ukochanej żonie mówił z czułością *Mój Kot* lub gdy Jego zdaniem wykazywała nadmierną dbałość o Jego zdrowie *Moja Ciemiężycielka*.

Ulubionym dowcipem w sklepie czy restauracji, w momencie gdy dochdziło do zapłaty padało pytanie skierowane do obsługi, zadane ze zdziwioną miną:- *Przepraszam, czy my tu coś płacimy?* (…)".

Bogdan Młynarski był wieloletnim członkiem Rady Stowarzyszenia Polskich Chemików Kolorystów i Komisji Rewizyjnej. Brał wielokrotnie czynny udział w sympozjach organizowanych przez Polski Komitet Kolorystyki, a po roku 2002 (po zmianie nazwy - przyp. red.) przez Stowarzyszenie Polskich Chemików Kolorystów.

W 2012 r. za aktywną pracę dla społeczności chemików kolorystów Bogdanowi Młynarskiemu przyznano Honorowy Medal Profesora Edmunda Nekanda Trepki.

Był człowiekiem, którego wszyscy szanowali. Przyjaciele i znajomi zawsze mogli liczyć na Jego pomoc. Pogodne i przyjazne usposobienie zjednywało Mu sympatię otoczenia. Miał specyficzne poczucie humoru. Do Jego osobliwych powiedzeń wracamy często pamięcią. Lubił towarzyskie spotkania i chętnie brał w nich udział.

Zmarł 20 sierpnia 2021 roku.

Żegnamy Go z wielkim smutkiem.
Wspomnienia o Nim będą żyły w naszej pamięci.

Wśród przyjaciół - 1996 r.

Jubileusz 60-lecia urodzin Bogdana

XIX Seminarium - Piła 2003 r.

Spotkanie noworoczne – 2012 r.

Doc. dr inż. Włodzimierz Szczepaniak kończy 90 lat

Włodzimierz Szczepaniak urodził się 17 marca 1932 roku w Uniejowie. Po ukończeniu szkoły średniej – Państwowej Szkoły Techniczno-Przemysłowej w Łodzi przy ul. Żeromskiego 115 w zakresie farbiarstwa i drukarstwa włókienniczego, w 1952 r. rozpoczął studia w Politechnice Łódzkiej na Wydziale Włókienniczym. Ukończył je z dyplomem magistra inżyniera włókiennika o specjalności chemicznej obróbki włókien w 1958 r. przedstawiając pracę dyplomową ***„Apretura przeciw gniotliwa tkanin bawełnianych uprzednio hydroksyetylowanych”***.

W latach 1958 - 1961 pracował w kilku różnych zakładach włókienniczych na kierowniczych stanowiskach. W latach 1961-1965 pracował jako główny kolorysta i główny technolog w Zakładach Przemysłu Bawełnianego „ESKIMO” w Łodzi. Zdobyte bogate doświadczenie i chęć poznawania nowych obszarów wiedzy w wykończalnictwie bawełny spowodowało, że podjął pracę w Instytucie Włókiennictwa, gdzie w latach 1965-1972 pracował jako kierownik Zakładu Wykończalnictwa, a następnie w latach 1972-1991 w Ośrodku Badawczo-Rozwojowym Przemysłu Bawełnianego w Łodzi na stanowisku dyrektora ds. badań. Po przejściu na emeryturę do 1993 roku pracował jako pełnomocnik ds. działań statutowych w Instytucie Inżynierii Materiałowych w Łodzi. Posiadając bogatą wiedzę praktyczną i doświadczalną w latach 1961-1968 był wykładowcą na Wydziale Włókienniczym Politechniki Łódzkiej w zakresie fizykochemii procesów wykończalniczych dla studentów kierunku chemicznej obróbki włókien.

W 1967 roku odbył staż naukowy na Uniwersytecie w Leeds w Anglii, a następnie obronił pracę doktorską na Politechnice Łódzkiej pt. ***„O barwieniu tkanin bawełnianych barwnikami kadziowymi sposobem pigmentowo-parowym”*** u prof. Józefa Meissnera. Jego zainteresowania naukowe koncentrowały się wokół badań w obszarze drukarstwa włókienniczego. Jest autorem lub współautorem 8 patentów wdrożonych w przemyśle, koordynował i uczestniczył we wdrażaniu wielu nowoczesnych technologii z zakresu barwienia i drukowania tkanin. Te osiągnięcia zostały docenione wieloma nagrodami państwowymi. Jest autorem i współautorem ok. 15 publikacji naukowych w czasopismach specjalistycznych, 3 podręczników i rozdziału w encyklopedii.

Za aktywną, zaangażowaną pracę otrzymał Krzyż Kawalerski OOP, Srebrny Krzyż Zasługi, 3-krotnie nagrodę Ministra Przemysłu Lekkiego.

W czasie aktywności zawodowej zawsze znajdował czas na pracę społeczną. Jest obok Jadwigi Sójki-Ledakowicz, Mariana Okoniewskiego i Wojciecha Szafnickiego inicjatorem i fundatorem Fundacji Rozwoju Polskiej Kolorystyki, wspierającej działalność Polskiego Komitetu Kolorystyki, a później od 2002 roku przekształconego w Stowarzyszenie Polskich Chemików Kolorystów (SPChK). W Fundacji Rozwoju Polskiej Kolorystyki pełnił funkcje sekretarza, wiceprezesa i prezesa. Przez wiele lat współorganizował coroczne seminaria naukowe z udziałem krajowych i zagranicznych specjalistów zajmujących się realizacją technologii wykończalniczych. Za wieloletnie zasługi w działalności na rzecz społeczności techników i inżynierów chemicznej obróbki włókien oraz barwników, środków pomocniczych i maszyn wykończalniczych w 2009 roku został wyróżniony Honorowym Medalem

Profesora Edmunda Nekanda Trepki i uznany Honorowym Prezesem SPChK.

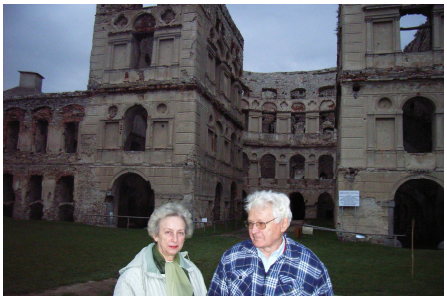
Warto tutaj wspomnieć, że szczególnym hobby młodego Włodka w czasach studenckich było modelarstwo modeli latających z napędem silnikowym. W tym czasie w tej dziedzinie był dwukrotnym mistrzem Polski. Poznane rodzaje i zachowanie się chmur na niebie nie były mu obce o czym interesująco potrafił opowiadać kolegom podczas samochodowych podróży na seminaria. Aktualnie jego pasją jest działka, na której wspólnie z małżonką Barbarą dba o każdą roślinkę.

Z okazji zbliżającej się 90-tej rocznicy urodzin życzymy Jubilatowi bardzo dużo zdrowia i radości na kolejne lata.

Rada Stowarzyszenia
Polskich Chemików Kolorystów
Zarząd Fundacji Rozwoju Polskiej Kolorystyki

* * *

Dla przypomnienia zamieszczamy kilka zdjęć z mile spędzonych wspólnych spotkań.



Fundacja Rozwoju Polskiej Kolorystyki

Dążąc do ujednolicenia zasad i metod oceny wytwarzanych w kraju barwnych wyrobów włókienniczych prowadzimy działania w zakresie ciągłej sprzedaży następujących artykułów do badań i oceny odporności wybarwień zgodnych z wprowadzonymi w Polsce normami europejskimi EN i ISO 105.

Lista oferowanych aktualnie artykułów jest następująca:

Szara skala do oceny zmian barwy PN EN ISO 105 A02
Szara skala do oceny stopnia zabrudzenia bieli, PN EN ISO 105 A03
ECE detergenty w opakowaniach po 2 kg, PN EN ISO 105 C06 (typ 3) B
Tkanina towarzysząca wiskozowa (w metrach), PN EN ISO 105 F02
Tkanina towarzysząca poliamidowa (w metrach), PN EN ISO 105 F03
Tkanina towarzysząca poliestrowa (w metrach), PN EN ISO 105 F04
Tkanina towarzysząca akrylonitrylowa (w metrach). PN EN ISO 105 F05 (akrylowa)
Tkanina towarzysząca wieloskładnikowa (pocięta w paczkach), PN EN ISO 105 F10
Tkanina towarzysząca bawełniana (pocięta w paczkach), PN EN ISO 105 F02
Tkanina towarzysząca wełniana (pocięta w paczkach), PN EN ISO 105 F01
Tkanina towarzysząca bawełniana do badania odporności wybarwień na tarcie (pocięta w paczkach), PN EN ISO 105 F09
Błękitna skala do badania odporności barwy na światło, PN EN ISO 105 B01 do B06
Tkanina towarzysząca wełniana (m) PN EN ISO 105 F01
Tkanina towarzysząca bawełniana (m) na odporności mokre PN EN ISO 105 F02
Tkanina towarzysząca bawełniana (m) na tarcie PN EN ISO 105 F09

SDC ENTERPRISES LIMITED

Certificate of Conformity

SDC ECE Non-Phosphate Detergent A

Product Code: 2408, 2420

Unit Size	2kg Tub, 15Kg Box
Batch:	B16
Year of Manufacture:	2009

Statement of Conformity

This is to certify that the SDC ECE Non-Phosphate Detergent A has been produced and independently tested to conform to the specifications of ISO 105 C08:2001 and ISO 6330:2000

Independent Testing

Where applicable, to ensure that all results are accurate, unbiased and impartial, testing is carried out in **Independent UKAS Accredited Test Laboratories** and sampling is conducted using ISO guidelines as a minimum requirement.

Internal Master Standards

Conformity of SDC ECE Non-Phosphate Detergent A over time, between and within batches, is vital to give consistent test results and enable accurate comparison of test specimens to performance requirements.
SDC ECE Non-Phosphate Detergent A is compared during every test to a Historic Internal Master Standard, which guarantees no drift in performance over time.

Packaging

Please ensure that the product is retained in its original SDCE packaging, which contains the correct batch details. All product packaging is tested to ensure there are no contaminants that could cause product degradation to occur.
Pack sizes are measured and approved using UK weights and measures act.

Signed: M Yare

M Yare – Managing Director

SDC Enterprises Limited, Unit 29 Pitcliffe Way, Bradford BD5 7SG. Registration number 4309966. Registered in England

SDC Certificate Reference: 0784

Przykładowy wzór certyfikatu

Artykuły te są do nabycia w siedzibie
Fundacji Rozwoju Polskiej Kolorystyki
Pl. Komuny Paryskiej 5a, pok. 403
tel.: 42 - 632 89 67 w każdą środę
w godzinach 9.00 - 12.00 i każdy piątek
w godzinach 12.00 - 15.00.

Informacji dotyczących składania zamówień
i sposobu zakupu udziela w podanych terminach,
udziela mgr inż. Jolanta Janicka. W pozostałe dni
tygodnia prosimy o kontakt mailowy:

joljanicka@interia.pl
koloryści@kolorysci.org.pl

Na życzenie odbiorców, dla oferowanych produktów dostarczamy certyfikat zgodności, którego przykładowy wzór prezentujemy obok.

Zainteresowane osoby i instytucje prosimy o składanie pisemnych zamówień na wyżej wymienione artykuły. Oczekujemy również propozycji rozszerzenia dostępnej listy artykułów zgodnie z potrzebam

Radosnych i spokojnych, pełnych ciepła i nadziei
Świąt Bożego Narodzenia
oraz wszelkiej pomyślności i osiągnięcia sukcesów,
cierpliwości i wytrwałości w realizacji planów
i dalszej owocnej współpracy w nadchodzącym
2022 roku
składają naszym Przyjaciołom i Klientom
Zarząd i Pracownicy Firm

TEXCHEM THOREX

Wszystkim
Klientom i Przyjaciołom
serdeczne życzenia wesołych
i spokojnych Świąt Bożego Narodzenia
oraz pomyślności w Nowym Roku 2022
składa Barbara Lechtańska
Tel. 601 945 910
barbara.lechtanska@wp.pl
ROK 2022

Zdrowych, spokojnych
i radosnych
Świąt Bożego Narodzenia
oraz wszelkiej pomyślności
w 2022 roku życzy
JANIS
DRUKARNIA
FARBIARNIA
janis.pl

Najserdeczniejsze życzenia szczęśliwych i radosnych
Świąt Bożego Narodzenia
oraz wszelkiej pomyślności i sukcesów
w nadchodzącym Nowym Roku,
wraz z podziękowaniami za dotychczasową współpracę

składa

swisscolor
wszystko dla włókiennictwa

Zdrowych i spokojnych
Świąt Bożego Narodzenia
oraz wszelkiej pomyślności
w Nowym 2022 Roku
życzy