

3 listopada 1926 r.

3

URZĄD PATENTOWY



506 p, 1/00

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 3982.

Kl. 8 m 1.

Société d'Exploitation des Procédés Escaïch
(Paryż, Francja).

Sposób farbowania.

Zgłoszono 11 października 1923 r.

Udzielono 20 stycznia 1926 r.

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu farbowania włókien roślinnych i zwierzęcych, przędzy i tkanin, piór, futer, włosów zwierzęcego i roślinnego, skór, jedwabiu sztucznego, drzewa, żelatyn i t. d.

Sposób ten polega na bezpośrednim sporządzaniu kąpieli w chwili potrzeby, a to bądź:

a) przez rozpuszczenie mieszaniny przygotowanej uprzednio stosownie do wskazań opisu niniejszego, bądź

b) stosując i zmieniając wzory przytoczone tytułem przykładu dla otrzymania kąpieli farbiarskich barwiących szybko na gorąco lub wolniej na zimno w ciągu około 24 godzin, bądź wreszcie

c) przekształcając na barwiki na włóknie substancje barwotwórcze bezbarwne dające się na niem utrwać.

Stosuje się tu zasady następujące:

I

Wszelkie fenole i ciała o własnościach fenolów, ich sole i pochodne, a szczególnie salicylany rozpuszczalne, kwas salicylowy rozpuszczalny w wodzie z dodatkiem ciał potęgujących tę rozpuszczalność lub bez nich, dają w środowisku mniej lub więcej kwaśnem potężne barwniki z azotami rozpuszczalnymi lub parami kwasu azotawego w obecności tlenków lub soli metalów.

To samo dotyczy również i amin, ich

soli i pochodnych. Barwiki te można przygotować uprzednio w sposób techniczny i wprowadzać do kąpieli farbiarskiej, gdyż te można sporządzać według wzorów wskazanych. W tym wypadku farba powstaje pod wpływem ciepła lub z czasem na zimno.

Wytwarzanie kwasu azotawego w zetknięciu się z tworzywem barwionem osiąga się zwykle, dodając jednocześnie do kąpieli farbiarskiej azotynu alkalicznego i kwasu; ten ostatni można dodać i potem.

Niekiedy można również stosować kwas azotawy, zawarty w powietrzu, gazie lub parze.

II.

Ciała o własnościach kwasów, jak kwaśny winian alkaliczny, a nawet sam siarczan miedzi, tak zwany obojętny lub ałun potasowy i t. d. zachowują się zwykle w obecności azotynów alkalicznych w warunkach powyższych, jak kwasy właściwe, mineralne lub organiczne.

Pewne mieszaniny, które a priori wydają się bezskutecznymi, bywają jednak czynne, gdyż rozkład azotynów należy do reakcji kapryśnych i częstokroć nie zależy od reakcji środowiska. Tak np. mieszanina: salicylan + chlorek żelazawy + azotyn + sól Seignette'a, daje taką samą zielen, jak gdyby zawierała kwas.

III.

Kwas salicylowy lub salicylany rozpuszczalne w obecności soli metalowej utrwalają się na włóknie zwierzęcym i utrwalają na niem sól, wskutek czego tkanina w ten sposób zaprawiona barwi się po przemyciu na gorąco lub na zimno w kąpieli niezabarwionej, zawierającej kwas azotawy w chwili powstawania; czynność ta przypomina dwuazowanie. To utrwalanie odbywa się zarówno na bawełnie, jak i jedwabiu sztucznym na gorąco; można

żyć korzystać dla uzyskiwania barw o odcieniach łagodnych.

Przykład. Salicylan sodu + chlorek miedziawy przy temperaturze podwyższonej daje na bawełnie zabarwienie jasnobłękitne, które po przepłókaniu wodą amonjakalną lub pirydyną staje się głębsze.

IV.

Natężenie barwy jest wprost proporcjonalne do zawartości kwasu salicylowego w kąpieli.

Przykład. 100 cm³ 1%-go roztworu salicylanu sodu + 50 g chlorku niklowego + 0,5 g azotynu sodu + 20 kropli kwasu octowego w temperaturze podwyższonej daje różowy jasny kolor (łososia). Dodając do składu powyższego jeszcze 0,40 g salicylanu, otrzymuje się barwę czerwienią. Dodając natomiast 2 g salicylanu, t. j. 25%, otrzymuje się głęboką czerwień.

V.

Odcienie zmieniają się nie tylko w zależności od ilości soli metalowej lub tlenku (żółty — z solami żelazawymi, zielony — z solami żelazowymi, czerwony — z solami niklowymi lub miedziowymi do maximum), lecz również w zależności od ilości soli lub tlenku w kąpieli.

Przykład. 100 cm³ wodnego 5%-go roztworu salicylanu sodu + 0,50 g chlorku kobaltowego + 0,25 g azotynu sodowego + 20 kropli kwasu octowego lodowatego w temperaturze wrzenia dają na próbce wełnianej lub jedwabnej zabarwienie przechodzące w czerń.

Jeśli zamiast 0,50 g dodać 0,10 g chlorku kobaltowego, to otrzyma się głęboką czerń. Dodatek zaś zamiast 0,50 g tylko 0,01 g chlorku kobaltowego daje skłonność ku barwie przechodzącej w różową.

Dwie sole lub dwa tlenki metalowe sprzężone dają dwie odmiany, zmieniające

barwę w stosunku do wagi ogólnej i ich zawartości względnych.

Sól podwójna podaje barwę, odpowiadającą jej składnikom.

VI.

Działając na roztwory soli metalem w postaci blaszek lub proszku, można zastąpić jeden metal drugim według danych Richtera. Prowadzi to do zmiany w punktach obranych barwy tkaniny już zabarwionej.

Przykład. Skoro na tkaninę zabarwioną salicylanem sodowym i siarczanem miedzi położyć przed płókanem płytę żelazną, ta natychmiast zabarwi miejsce przed sobą na zielono na czerwonym tle pierwotnym.

Stosowanie zagęszczenia ułatwia podobną polichromję i pozwala w stopniu większym lub mniejszym zmienić zabarwienie.

Przykład. Skoro zmiesza się dostateczną ilość zagęszczenia z roztworem salicylanu, który rozdziela się na kilka części, dodając do jednej soli żelazowej, do drugiej soli miedziowej, do trzeciej soli kobaltowej i t. d. i z każdą z tych części zetknie się w rozmaitych miejscach tkaninę wełnianą lub jedwabną, którą można po kilku minutach przemyć i skoro teraz tkaninę umieści się w atmosferze kwasu azotawego lub w kadzi, zawierającej wydzielający się na zimno kwas azotawy, natenczas występują oddzielne barwy odpowiadające solom użytym metalów.

VII.

Światło zwykle działa redukująco na liczne sole metalowe (na sole żelazocyjanowe, manganowe, rtęciowe, kobaltowe, uranowe, dwuchromowe i t. d.); działanie to staje się widoczne, gdy nienaświetlone

miejsca tkaniny suchej zabarwiają się inaczej niż miejsca pozostałe.

Przykład. Miejsca, które wskutek naświetlenia pokryły się solami żelazawemi, zabarwią się na żółto, podczas gdy miejsca, pokryte niezredukowanymi solami żelazowymi, dadzą barwę zieloną.

Ilość azotynu sodu może pozostać taka, jak przy dwuazowaniu (15 g do 25 g na 20 litrów kąpeli), jednak nadmiar nie szkodzi i często azotyn w ilości 50 g na 20 litrów kąpeli daje wyniki dodatnie pod względem piękności odcieni. Przykłady przytoczone oparte są na tej ilości.

W zasadzie równanie: azotyn sodowy + kwas = kwas azotawy + sól sodowa kwasu, może służyć za wskazówkę przy określaniu ciężaru kwasu.

Poniższe dwa przepisy, typowe w praktyce, dają znakomite wyniki:

Wody	20 litrów
Salicylanu sodowego	100 g
Azotynu	50 g
Kwasu octowego 10° Bé lub kwasu równoważnego	30 g do 50 g
Soli metalowej	20 g do 100 g
Wody	20 litrów
Kwasu salicylowego	75 do 80 g
Azotynu sodowego	15 do 50 g
Soli metalowej	20 do 100 g

Przepis ostatni wskazuje, że użycie kwasów nie jest konieczne, skoro stosować oddzielnie salicylan, lecz oszczędniej jest używać kwas salicylowy, jako taki w postaci bezpostaciowej lub krystalicznej.

Zależnie od odcieni, jakie chce się osiągnąć, zmienia się ilość soli metalowej; można przytoczyć przykłady następujące:

1. Przykład najprostszy dotyczy barwy żółtej wytwarzanej bez udziału soli metalowej, zawierającej kwas salicylowy + azotyn, a przede wszystkim anilinę + kwas salicylowy + azotyn. Można oczekiwać wytworzenia się różnych grup barwotwórczych.

2. Sole żelazowe: 2 g handlowego stałego chlorku żelazowego na 20 litrów kadzi dają z salicylanem barwę fioletową, która zmienia się stopniowo, dając kolor na wełnie w temperaturze wrzenia żółty, na jedwabiu — czarny.

a) 10 g chlorku żelazowego nadaje wełnie i jedwabiu barwę głęboką zieloną, która przy 50°C przechodzi w barwę zieloną, podczas gdy kadź jest jeszcze czerwona i zaczyna zielenieć dopiero w temperaturze 60° lub 65°.

b) z 20 g chlorku otrzymuje się barwę zieloną, przede wszystkim na wełnie,

c) z 100 g — otrzymuje się barwę zieloną jaśniejszą.

Sole żelazowe dają barwy żółte.

Te same zabarwienia osiąga się na zimno w ciągu około 24 godzin. Można je otrzymać zapomocą mieszaniny: salicylan + chlorek żelazowy + sól Seignette'a w ilości 1 g na litr w temperaturze podwyższonej.

3. Sublimat żrący w ilości 25 do 30 g na 20 litrów daje zabarwienie czerwone na jedwabiu i żółte na wełnie.

10 g dają wynik nieco odmienny,

100 g dają na wełnie zabarwienie brązowo-czerwone i na jedwabiu bardziej znaczone niż w wypadku pierwszym.

4. Handlowy chlorek chromowy: 2 g na 20 litrów dają odcień żółto-różowy na wełnie i jedwabiu.

20 g dają zabarwienie brązowo-miedziane.

100 g dają zabarwienie brązowe.

Należy tu podkreślić, że ilość soli lub tlenku metalowego może zmieniać odcienie.

Wogóle ilości poniżej 50 g na 20 litrów dają zabarwienia czerwone: sole miedzi, niklu, rtęci; zielone — sole uranu, uraniany sodowy lub potasowy, kwas arsenowy, tlenek ołowiu, molibdenian amonowy i t. d.

Zabarwienie zielone dają sole żelazowe i t. d.

Zabarwienie żółte mniej lub więcej głębokie dają żelazocyjanek potasowy, dwutlenki i sole molibdenowe, bizmut w roztworze kwasu octowego lub innego, kwas antymonowy, wolframiany, tlenek i sole cynku, sole glinu, dwutlenek manganu, nad-tlenek baru, kwas arsenowy, sole cynowe, chlorek manganu, nadmanganian potasu, chromian żółty, kwas fosfomolibdenowy i t. d.

Można stosować wszelkie sole metalowe bez względu na rodnik (siarczany, chlorki, chromiany, octany i t. d.).

Tlenki i siarczki metali, o ile są nierozpuszczone, należy umieścić w woreczkach z tkaniny i mocno zawiązać. Wodorotlenki można wytwarzać w kąpieli.

Przykład. Salicylan sodowy + siarczan miedziowy + węglan potasowy (potaż) + kwas octowy w ilości dostatecznej do rozpuszczania osadu + azotyn dają w temperaturze podwyższonej zabarwienie wyraźnie czerwone. Mieszanina dwóch soli metalowych w obecności salicylanu lub kwasu salicylowego i kwas azotawy w chwili powstawania mogą znacznie zmienić odcienie.

Przykład. 20 litrów wody salicylowej + 20 g żelazocyjanu potasowego + 15 g sublimatu + 25 g azotynu sodowego + 200 g kwasu octowego, wywołuje po zagotowaniu zabarwienie zielone, podczas gdy sam żelazocyjanek potasu dałby zabarwienie żółte, a sublimat — żółte, przechodzące w mniej lub więcej czerwone.

Skoro azotyn i kwas octowy dodać przed samem zagotowaniem, spostrzega się, że mieszanina żelazocyjanu i sublimatu czerwienieje na gorąco z salicylanem sodu i może barwić na kolor starej róży (vieux rose).

Inny przykład. Mieszanina, składająca się z jednakowych ilości salicylanu, chlorku miedzi, sublimatu + azotyn + kwas octowy daje zabarwienie czerwono-purpurowe. Można również sole metalowe za-

stąpić nadtlenkami lub solami utlenionemi, a w szczególności nadsiarczanami i nadboranami.

Przykład. Zastąpienie soli metalowej 50 g nadsiarczanu alkalicznego daje zabarwienie szafranowe.

Zastąpienie nadboranem sodowym — czerwono-pomarańczowe.

Można jeszcze stosować jednocześnie sole metalowe i środki utleniające właściwe. Sole metalowe działają katalitycznie na sole bardziej utlenione, a w szczególności nadsiarczany dają wyniki różne w porównaniu z wynikami, jakieby dawały, gdyby je stosować oddzielnie.

W przykładzie poniższym ilość nadsiarczanu wynosi 50 g na 20 litrów, ilość soli metalowych 10 g. Te ostatnie zadaje się uprzednio amonjakiem lub pirydyną, osad ewentualny rozpuszcza się w kwasie octowym, użytym w ilości zwykłej.

Przykład 1. Salicylan + nadsiarczan sodowy + chlorek kobaltowy + amonjak + kwas octowy w ilości dostatecznej + azotyn w temperaturze podwyższonej dają zabarwienie ciemno-zielone.

Przykład 2. Salicylan + chlorek miedzi + amonjak + kwas octowy w ilości dostatecznej + nadsiarczan + azotyn dają granat.

Przykład 3. Salicylan + chlorek miedzi + pirydyna + kwas octowy + nadsiarczan + azotyn dają granatowy do różowego w zależności od stężenia.

Salicylan sodowy i kwas salicylowy można zastępować jeden drugim.

Salicylan potasowy prowadzi zwykle do takich samych wyników, jak i sodowy, nie daje jednak przejściowo zabarwienia czerwonego podczas otrzymywania zielonego z (żelazicyjanku + sublimat): Salicylan amonowy barwi próbkę na błękit przed przejściem w barwę zieloną.

Salicylany magnezowy lub litowy nie wymagają użycia azotynu do wytworzenia

zabarwienia jasnozielonego z żelazicyjankiem + sublimat + kwas octowy.

Te zabarwienia przejściowe powstają wskutek redukcji żelazicyjanku.

Aldehyd salicylowy daje te same wyniki, jak i kwas, lecz słabsze wskutek mniejszej rozpuszczalności.

Kwas sulfosalicylowy, acetylosalicylowy i salicylan antypiryny, amid kwasu salicylowego, dają wyniki słabsze. Atoli, kwasy podobne mogą, rozumie się, zastąpić zwykłe kwasy w kąpeli (salicylan + sól metalowa + azotyn). Kwasy benzoesowe, cyamonowe, *p*-oksybenzoesowe, *o*-amido-benzoesowe są gorsze od kwasu salicylowego.

Sposób postępowania jest nader prosty. Tkaninę zanurza się w kąpeli, którą, jeśli idzie o zaoszczędzenie czasu, doprowadza się do wrzenia. Dla włókien zwierzęcych wystarczy pięć minut, bawełna wymaga więcej czasu. Jakakolwiek zaprawa jest zbyt cenna i tanina np. przeszkadzała by w otrzymywaniu zabarwieniażądanego. Płókanie i suszenie nie nastręcza szczególnych trudności. Niekiedy tkaninę można uprzednio zaprawić mieszaniną (salicylan + sól metalowa) i po przemyciu wytworzyć barwę w kąpeli bezbarwnej (azotyn + kwas) lub w atmosferze kwasu azotawego. Barwa jest mocniejsza, gdy tkaninę nie poddaje się przemycaniu. Kąpiel zimna daje niekiedy rezultat podwójny, gdyż pozwala umieścić ciało dwuazowe w farbie, stanowiącej podłoże i otrzymać wreszcie zabarwienie na zaprawie salicylowej.

Inny sposób polega, jak to już wspomniano, na stosowaniu zagęszczeń, współdziałających z różnymi mieszaninami (salicylan sodowy + sól metalowa); wywoływanie przeprowadza się w kąpeli wodnej lub gazowej kwasu azotawego.

Jest tu właśnie jeden ze sposobów drukowania, kiedy można stosować narzędzia zwykłe (deskę, linjały) pod warunkiem uwzględniania różnych szczególnych wła-

sności metali, unikania stykania się narzędzi żelaznych z solami miedzi, miedzi z solami rtęci i t. d. Również nie byłoby wskazane używać drzewa o dużej zawartości taniny z solami żelazowymi, molibdenianami.

Można jeszcze wytwarzać polichromię lub wzory w sposób następujący, który objaśnia przykład: Skoro tkaninę zabarwia się (salicylan + sublimat + azotyn + kwas) na kolor żółto-czerwony i, nie płótkając, nałoży się płytkę żelazną, miedzianą i kobaltową, natenczas metale te wyprą rtęć, dając w miejscach zetknięcia się odpowiednie barwy: zieloną, czerwoną i brunatną.

Płytki metalowe można zastąpić odpowiednim proszkiem metalowym mniej lub więcej drobnym. Jeżeli ten ostatni jest utrwalony, jak na papierze szmerglowym na odwrotnej stronie rysunku bądź uprzednio bądź bezpośrednio przed zabiegiem zapomocą kleju rozpuszczalnego lub jeszcze prościej, skoro je rozmieścić w zagęszczeniach drukarskich wytworzą one na tkaninie zwilżonej, uprzednio sublimowanej, barwy nowe.

Barwy w ten sposób otrzymane można otoczyć zapomocą stosowanych barwników czarnych lub zapomocą barwników opisanych, wskutek czego zmniejsza się ilość potrzebnych barwników i upraszcza całe postępowanie.

Rozumie się, że wskazane, jako przykłady, sole rtęciowe nie są stosowalne podczas pierwotnej obróbki tkaniny i że dane Richtera co do wypierania jednych metalów przez drugie dają się utrzymać całkowicie. Wyjątek stanowią jedynie, ze względów oszczędnościowych, sole złota, platyny lub srebra.

Z innych odmian są zresztą stosowane następujące:

Zanurza się tkaninę przez czas dłuższy lub krótszy w kąpieli niezupełnej (salicylan + sól metalowa + azotyn), poczem

następuje przejawienie zabarwienia bez płótkania działaniem kwasu zawartego w zagęszczeniu lub zapomocą urządzenia, pozwalającego stworzyć atmosferę, zawierającą pary kwasów.

Fenol zwykły i pochodne. Reakcje tych ciał, które można stosować w przemyśle przeprowadza się podobnie, jak i z kwasem salicylowym.

Sole metalowe, kwasy, azotyny stosuje się w tych samych ilościach, jakie są wskazane przy kwasach fenolowych. Stężenie fenolu lub fenolanu sodowego w kąpieli wynosi od 80 g do 100 g na 20 litrów wody; przepisy przytoczone powyżej dają się stosować i tutaj. Można również, jak to już wspomniano, dołączać sole metalowe lub środki utleniające.

W tym wypadku sole o wyższym utlenieniu, a przede wszystkim nadsiarczany w połączeniu z katalizatorami stosuje się w ilości 20 g do 40 g na 20 litrów kąpieli, t. j. $\frac{1}{25}$ część katalizatora na $\frac{24}{25}$ części nadsiarczanu.

Przykład I. Fenol + roztwór tlenku rtęci w 300 cm³ kwasu sodowego (ilość tlenku zmienia się w zależności od ilości soli metalowej) + azotyn w podwyższonej temperaturze, dają swoistą barwę różową o odcieniu bardzo miłym.

Przykład II. Fenolan sodowy lub fenol + ług w ilości wystarczającej do nasycenia + żelazicyjanek potasowy + sublimat + kwas octowy + azotyn dają zabarwienie zielone.

Przykład III. Fenol + siarczan miedziowy + ług sodowy lub potasowy w ilości wystarczającej do wytrącenia osadu + kwas octowy w ilości dostatecznej do ponownego rozpuszczenia osadu i zakwaszenia + azotyn, dają barwy czerwone.

Przykład IV. Fenol + nadsiarczan sodowy + siarczan miedziowy + amonjak w ilości dostatecznej do rozpuszczenia osadu + kwas octowy w ilości wystarcza-

jącej do zakwaszenia + azotyn, dają zabarwienia czerwone.

Różne sole lub tlenki metalowe można stosować w ilościach różnych w tych samych warunkach, jak i w wypadku fenolokwasów, sposób postępowania taki sam.

Przy używaniu rezorcyny i jej pochodnych, jako to dwuamido i dwunitrozwiązków należy stosować zasady, o których była mowa w wypadkach poprzednich, t. j. działać kwasem azotowym w obecności soli metalowych.

Ilość rezorcyny powinna wynosić od 50 g do 100 g na 20 litrów kąpieli; jej pochodne droższe lecz i czulsze można stosować w ilościach rozmaitych w zależności od ich ceny. Stosuje się przytem rozmaite, wskazywane często w wypadkach poprzednich wywoływacze tła.

Przykład. Rezorcyna + (nadsiarczan sodowy + siarczan miedziowy) + amoniak w ilości wystarczającej do rozpuszczenia osadu dają na gorąco zabarwienie szaro-zielone, na zimno zaś dają się utrwalić na tkaninach wszelkiego rodzaju, z dodatkiem kwasu octowego i ilości wystarczającej do zakwaszenia + azotyn, dając zabarwienie tabaczkowe.

W tych samych warunkach dwunitrorezorcyna barwi jedwab, wełnę i bawełnę, a kąpiel wytrzymuje znaczny dodatek soli Seignette'a.

Skoro siarczan kobaltowy zastąpić siarczanem miedziowym, natenczas dwuamidorezorcyna daje zabarwienia czerwono-brunatne. Dodając do kąpieli rozmałą ilość mocznika, można odcień zmieniać.

Można przytoczyć jeden z przykładów godny uwagi: tkaninę bawełnianą przepojoną rezorcyną 5% i następnie przemytą umieszcza się w kąpieli azotawej w obecności soli kobaltowej. Otrzymujemy interesujące zabarwienie szafranowe. Należy zaznaczyć, że rezorcyna utrwalona na włóknach roślinnych stanowi zwykle cen-

ną zaprawę dla barwników, będących pochodnymi fenolokwasów.

α -naftol. Po zaprawieniu włókien naftolami można je po przemyciu zabarwić zapomocą reakcji im właściwych.

α -naftol jest dość rozpuszczalny w kwasie octowym, co o tyle jest dogodne, iż kwas azotawy, wytwarzający się z azotynu działaniem kwasu octowego, daje z naftolem w obecności rozmaitych soli metalowych (wodorotlenek rozpuszczony w kwasie octowym lub w innym kwasie organicznym) szereg reakcji barwnych.

Przykład. 20 litrów wody + rozmaita ilość soli lub tlenków metalowych szeregu miedzi (przedewszystkiem nikiel, kobalt) + 20 g α -naftolu, rozpuszczonego w ługu sodowym i dodanego do kąpieli + kwas, a przedewszystkiem jakakolwiek sól kwaśna (np. rozpuszczalny dwuwinian potasowy) w ilości wystarczającej do rozpuszczenia 50 do 100 g azotynu sodowego, + zagotowanie, dają rozmaite zabarwienia na bawełnie i wszelkich włóknach; z miedzią — różowe, z niklem i kobaltem — brunatne (kermes).

Ilość soli lub tlenku waha się od 20 do 100 g. Zabarwienie czerwone o odcieniu bardziej żywym otrzymuje się w sposób podobny wspomnianymi solami rtęciowymi, wykorzystując rozpuszczalność α -naftolu i tlenku czerwonego w kwasie octowym, w którym to celu tkaninę zaprawioną roztworem rozcieńczonym i przemytą należy umieścić w kąpieli kwasu azotowego lub w atmosferze powodującej wytwarzanie tego składnika.

Pochodne α -naftolu stosuje się również w ten sam sposób jak i sam naftol.

β -naftol. Wszystkie reakcje powyższe dają się przeprowadzić i z β -naftolem rozpuszczalnym w ługu sodowym.

Zdolność reagowania soli, tlenków lub proszków metalowych w obecności wytwarzającego się kwasu azotowego można wykorzystać w taki sam sposób, jak i

reakcje z α -naftolem, otrzyma się jednak zabarwienia odmienne.

Przykład. β -naftol + soda do nasycenia + siarczan miedziowy + rozpuszczalny kwaśny winian potasowy + azotyn w ilości takiej samej jak i w wypadku opisanym dla α -naftolu barwią na gorąco wszelkie włókna na odcień żółty.

Przy β -naftolu można stosować te same sposoby, jak i przy α -naftolu, z tą tylko różnicą, że, wskutek mniejszej jego rozpuszczalności w kwasie octowym, należy tkaninę uprzednio zaprawić alkalicznie i β -naftolem i po przemyciu umieścić w kąpeli farbiarskiej tlenek metalowy w postaci wodorotlenku lub jako taki + kwas octowy w ilości wystarczającej do zobojętnienia i zakwaszenia + azotyn.

Pochodne β -naftolu (sól Schafter'a, sól R, sól G i t. d.) można również stosować w tych samych warunkach, jak również i α -naftolu (sól NW, sól RG, sól Schoellkopf'a i t. d.).

Przepis ogólny dla obu naftolów:

Skoro np. miedź i α -naftol zostały utrwalone na bawełnie zapomocą rozcieńczonego roztworu Fehling'a, występuje natychmiast w obecności kwasu azotawego barwa liljowa.

Sole lub tlenki metalowe, nie wytrącające się zapomocą alkalicznych w obecności winianu, gliceryny lub cukru można stosować w ten sam sposób. Jest to środek ogólny zaprawiania, który może oddać usługę zarówno w wypadku stosowania soli metalowych, związków fenolowych lub innych substancji rozpuszczalnych w alkalicznych.

Aminy: Aminy wogóle, ich sole i pochodne otrzymuje się dwuazowaniem fenoli w obecności soli lub tlenków metalowych.

Przykład. 20 litrów wody +
+ 20 g chlorowodoru aniliny +

+ 20 do 100 g rozpuszczalnej soli niklowej +
+ kwas azotawy.

W ten sposób otrzymuje się odcienie czerwone.

Dodanie do kąpeli żelazicyjanku potęguje barwę różową, lecz przytem ciecz się bardzo pieni.

Wreszcie należy zaznaczyć, że podczas dwuazowania prowadzonego na gorąco, otrzymana sól dwuazowa ulega rozkładowi, przechodząc w fenol utleniający się lub przekształcalny najrozmaitszymi sposobami.

Przykład. 20 litrów wody
+ 20 cm³ aniliny
+ 25 g azotynu sodowego
+ 100 cm³ kwasu octowego
10° Bé
+ gotowanie.

W ten sposób otrzymuje się barwnik żółty, następnie żółto-brunatny bez udziału wody lub alkoholu, który po przesączeniu barwi włókna wszelkiego rodzaju. Sól dwuazo-benzolu rozkłada się na gorąco i jeśli do przesączu dodać np. soli niklowej i ponownie azotynu i kwasu, otrzymuje się barwnik czerwony.

Inny skutek osiąga się, działając na fenol otrzymany katalizatorem podwójnym (nadsiarczan sodu + sól metalowa). Otrzymuje się natenczas w obecności amonjaku lub bez amonjaku zwykle produkty utlenienia, przechodzące ostatecznie w chinon — iminy.

Przykład. Przesącz z przykładu powyższego zadaje się ciałem utleniającem (np. $\frac{24}{25}$ nadsiarczanu + $\frac{1}{25}$ miedzi) otrzymuje się w ten sposób barwnik brunatny bardzo mocny, zbliżony do czarnego, barwiący wszelkie włókna.

Rozmaite sposoby wskazane powyżej, można stosować zarówno do wszystkich fenolów i amin wspomnianych, jak i do fenolokwasów.

Otrzymywanie barwników bezpośrednich.

Wiele z barwników, o jakich była mowa powyżej, otrzymuje się w kadzi bez barwników właściwych.

Wystarczy dostarczyć farbiarzowi odpowiednich ilości mieszaniny soli lub tlenków metalowych, azotynu, kwasu lub soli kwasu i t. d. Kwasy płynne można, rozumie się, zastąpić równoważnemi ich ilościami w stanie stałym.

Rzecz prosta, że każdy odcień wzorca próbek musi posiadać inny przepis.

Można również sporządzać mieszaniny gotowe, zarówno barwników fenolowych, jak i salicylowych.

Wszelako mieszanina azotynu z substancjami organicznemi połączona jest z pewnem ryzykiem przedwczesnego rozkładu, wskutek czego korzystnie będzie niekiedy zaopatrzyć gotową mieszaninę w przepis użycia, polecający dodanie do kąpieli kwasu azotawego w postaci dla tej kąpieli wskazanej.

Można również dostarczać stężonych roztworów w postaci pasty, stosując w każdym wypadku możliwie niewielką ilość rozpuszczalników. Przepis ustala się zapomocą próbek barw.

Mechanizm reakcyj fenolowych lub soli salicylowych jest mało zbadany (polegając zapewne na zjawiskach tautomerji, przekształcających nitrozofenole na chinon oksyminy), wskutek czego w obecnym stanie rzeczy nie można dostarczyć barwników krystalicznych czystych o określonym punkcie topliwości lub wrzenia, lecz można przewidywać, że uda się je wytwarzać, a produkty niezbyt czyste wyrabia się przez stężenie w sposób zwykły roztworów wzbogaconych lub uczynienie barwników nierozpuszczalnemi zapomocą soli.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób farbowania tworzywa zwierzęcego lub roślinnego, znamieny tem, że

wszystkie fenole, wszystkie ciała o własnościach fenoli, jak również ich sole i ich pochodne, a w szczególności salicylany rozpuszczalne, utrwalone na włóknie lub znajdujące się w kąpieli, dają barwniki w środowisku mniej lub więcej kwaśnem z azotynami rozpuszczalnemi lub parami kwasu azotawego w obecności soli lub tlenków lub proszków metalowych.

2. Sposób farbowania według zastrz. 1, znamieny tem, że w tych samych warunkach stosuje się wszelkie aminy, tudzież ich sole lub pochodne.

3. Sposób farbowania według zastrz. 1, znamieny tem, że stosuje się nie tylko właściwe kwasy mineralne lub organiczne, lecz również i mieszaniny, mające na celu uwolnienia kwasu azotawego, a przede wszystkim środki fizyczne, w rodzaju parowania, prowadzące do tego samego celu.

4. Sposób farbowania według zastrz. 1, znamieny tem, że odcienie otrzymywane zmieniają się zależnie od zasady soli i od ilości użytej soli, tlenku lub metalu.

5. Sposób farbowania według zastrz. 1, znamieny tem, że odcienie zmienia się przez mieszanie rozmaitych soli lub kąpieli, otrzymanych z innej soli.

6. Sposób farbowania i drukowania według zastrz. 1, znamieny tem, że efekty wielobarwne otrzymuje się:

a) przez wprowadzanie do zagęszczeń rozmaitych soli, tlenków lub proszków metalowych i wywoływanie barw działaniem kwasu azotawego,

b) przez naświetlanie zapraw metalowych, które dają zabarwienia inne, niż zaprawy nienaświetlone,

c) przez wypieranie według danych Richtera jednych metalów przez inne.

7. Sposób farbowania według zastrz. 1, znamieny tem, że przyrządza się uprzednio mieszaniny stałe lub płynne, stanowiące równoważniki barwników, które po rozpuszczeniu ich w określonych wa-

runkach w wodzie dają kąpiele farbiarskie.

8. Sposób farbowania według zastrz. 1, znamienny tem, że można łączyć na zimno operacje farbiarskie, wskazane powyżej z operacjami zwykłemi dwuazowania

i z pogłębianiem solami metalowemi barwników dwuazujących się na włóknie.

Société d'Exploitation des
Procédés Escaïch.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.

