

Warszawa, 30 kwietnia 1937 r.

URZĄD PATENTOWY



DOGP 1/12

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 24675.

Kl. 8 m, 12.

Marcel Joseph Gustave Bader
(Strassburg, Francja).

Sposób wytwarzania trwałych wybarwień i druków na włóknie.

Zgłoszono 26 stycznia 1934 r.

Udzielono 15 marca 1937 r.

Do wytwarzania trwałych wybarwień za pomocą nierozpuszczalnych barwników azowych tkaninę zwykle napawa się najpierw roztworem zawierającym składnik sprzęgania, a następnie związkiem dwuazowym. Sposób ten, którego wykonywanie jest bardzo proste, posiada tę wadę, że napawanie jest niezbędne, w przypadku zaś drukowania na tkaninach, zwłaszcza przy drukowaniu deseni drobnych, traci się duże ilości składnika sprzęgania. Wskutek tego do drukowania zastosowano mniej lub bardziej trwałe mieszaniny złożone ze składnika sprzęgania i trwałych soli związków anti-dwuazowych lub rozpuszczalnych w wodzie związków dwuazaminowych. W tym celu mieszaniny związków dwuazaminowych z solami potasowcowymi składników sprzęgania lub z mieszaninami złożonymi ze składników sprzęgania, alkaliów i soli pota-

sowcowych rozpuszcza się w wodzie i po zagęszczeniu nadrukowuje. Następnie wywołuje się za pomocą gorących wodnych roztworów kwasów organicznych, przy czym następuje roższczenie związku dwuazaminowego i sprzężenie wydzielonego związku dwuazowego ze składnikiem sprzęgania znajdującym się na tkaninie. Trwałość preparatów podczas leżenia i stosunkowo dobra trwałość wytworzonych z nich past drukarskich przyczyniły się do tego, iż sposób ten dość szybko znalazł zastosowanie w praktyce, pomimo że zostaje stracony czynnik utrwalający stosowany do wytwarzania związku dwuazaminowego.

Obecnie w jednym zabiegu otrzymuje się nierozpuszczalne barwniki azowe na włóknie stosując preparaty otrzymywane przez zmieszanie rozpuszczalnej w wodzie potasowcowej soli nitroanilidu z solą po-

tasowcową składnika sprzęgania (albo mieszaniną alkaliów i składnika sprzęgania) i ewentualnie azotynu. Przeprowadzenie nitroanilidu w związek dwuazowy zdolny do sprzęgania się uskutecznia się w znany sposób przez działanie kwasu azotowego, tak iż materiał przepojony lub zadrukowany preparatem zawierającym azotyn należy tylko poddać działaniu kwasu, aby umożliwić sprzęganie, przy czym w przypadku kwasu organicznego obróbka wtórna jest przeważnie zbyteczna, w przypadku zaś mocniejszego kwasu nieorganicznego nie można pominąć obróbki wtórnej wodorotlenkiem potasowca, węglanem potasowca albo kąpielą zawierającą octan.

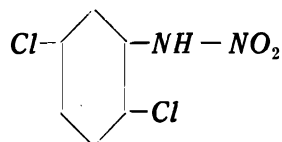
Preparaty według wynalazku, jako takie i jako farba do drukowania, posiadają dostateczną trwałość. Posługiwanie się nimi jest zupełnie proste, a obróbka wtórna w celu wytworzenia barwnika azowego posiada tę zaletę, w porównaniu z obecnie stosowanymi sposobami, że wytwarzanie barwnika azowego następuje dość szybko pod działaniem kwasów, często już w zwykłej lub średniej temperaturze, tak iż można na tym oprzeć wygodny sposób barwienia i drukowania.

Sposób według wynalazku można porównać ze sposobami opisanymi w patentach niemieckich Nr 433 276, Nr 449 013 i Nr 451 903. Sole nitroanilidów łatwiej jednak dają się przeprowadzać w związki dwuazowe niż sole arylosulfoamin i reakcja może mieć zastosowanie ogólne. Do wykonywania sposobu według wynalazku nadają się najrozmaitsze nitroanilidy, np. wywodzące się od aniliny i naftyloamin, dalej produktów podstawienia tych związków w pierścieniu, np. chloroaniliny, bromoaniliny; jedno- i dwunitroaniliny, toluidyny, ksylidyny, eteroaminofenoli, chlorowcowanej toluidyny i ksylidyny, nitrowanej toluidyny albo ksylidyny, chlorowcowanych eterów aminofenoli, jednoacylowanej meta- albo para-fenylendwuaminy, eterów aminonaf-

toli, dwupierscieniowych jedno- albo dwuamin oraz ich eterów.

Jako składniki sprzęgania mogą być użyte związki posiadające zdolną do reakcji grupę CH_2 , np. pochodne kwasu acetylooctowego, kwasu tereftaloylodwuoctowego, kwasu oksalylooctowego albo kwasu malonowego. Spośród tych produktów można wymienić anilidy otrzymywane z estru acetylooctowego i amin lub dwuamin, np. dwuaminodwufenyleny, dalej pyrazolony i pochodne kwasu barbiturowego. Do sprzęgania nadają się również fenole i naftole, ich pochodne, zwłaszcza anilidy zdolnych do sprzęgania aromatycznych kwasów oksykarbonowych, sprzęgające się w położeniu orto względem grupy OH . Takie związki mogą należeć do szeregu benzenowego, np. anilidy kwasu para-krezotynowego albo kwasu ksylenolokarbonowego, albo do szeregu naftalenowego, np. anilidy kwasu 2,3-oksynaftoesowego albo 1,4-oksynaftoesowego, dalej do szeregu antracenowego, np. β -oksyantracen, anilidy kwasu 2-oksyantraceno-3-karbonowego albo wreszcie oksyzwiązki innych połączeń o większym ciężarze cząsteczkowym, np. oksychryzen, oksyfenantreny, oksykarbazole, oksynaftokarbazole i anilidy zdolnych do sprzęgania kwasów karbonowych wywodzących się od wymienionych oksyzwiązków.

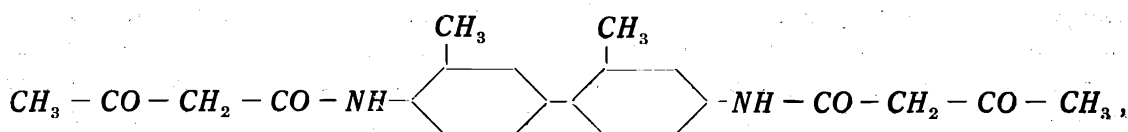
Przykład I. 2,5 części krystalicznej soli sodowej 2,5-dwuchlorofenylnitroamidu



rozpuszcza się w 17,5 części gorącej wody i roztwór wprowadza się do mieszaniny złożonej z 47 części zagęstnika skrobiowo-tragantowego, 3 części gliceryny, 1 części roztworu ługu sodowego o $34^{\circ}Bé$, roztworu 1 części azotynu sodowego w 6 częściach wody oraz 2 części mieszaniny zasad pirydy-

nowych. W ten sposób otrzymuje się 80 części pasty, do której dodaje się roztwór 3,5

części dwu - (aceto - acetylo -) - o,o' - to-
luidydu

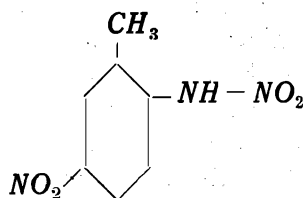


2,5 części etanolu oraz 3 części ługu sodowego o 34°Bé w 11 częściach wody. Otrzymaną pastą drukuje się na tkaninie i suszy. W celu wywołania barwnika przeprowadza się tkaninę przez gorący (o temperaturze 90°C) wodny roztwór zawierający w litrze 40—75 g kwasu mrówkowego i 50—100 g siarczanu sodowego, przy czym powstaje barwnik azowy. Następnie płucze się w zwykły sposób, mydli, jeszcze raz płucze i suszy. Otrzymuje się w ten sposób złocisto-żółte trwałe nadruki.

Przykład II. Najpierw wytwarza się preparat przez zmieszanie 21 części soli sodowej o - nitrofenylnitroamidu, 6 części wodorotlenku sodowego, 27 części anilidu kwasu 2,3 - oksy - naftoesowego, 30 części azotynu sodowego i 16 części fosforanu sodowego. 10 części tego preparatu rozpuszcza się w mieszaninie złożonej z 6 części etanolu, 2 części 40%-owego roztworu aldehydu mrówkowego i 29 części gorącej wody. Roztwór wprowadza się do pasty drukarskiej złożonej z 48 części obojętnego zagęstnika skrobiowo - tragantowego, 2 części glikolu, 1 części ługu sodowego o 34°Bé i 2 części mieszaniny zasad pirydynowych. Otrzymaną farbą drukuje się na tkaninie bawełnianej i suszy, następnie napawa się tkaninę jednostronnie roztworem 100 g kwasu siarkowego w litrze wody, po 30 sekundach przeprowadza przez kąpiel zawierającą w litrze 50 g octanu sodowego, płucze się, mydli, jeszcze raz płucze i suszy. W ten sposób otrzymuje się nadruki pomarańczowe.

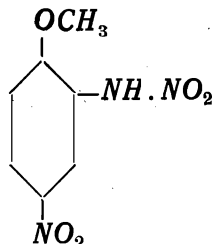
Przykład III. Do wodnego roztworu otrzymanego przez zmieszanie 24,4 części gorącej wody z 1,5 części oleju tureckiego,

2 częściami ługu sodowego o 34°Bé i 2 częściami 40%-owego roztworu aldehydu mrówkowego wprowadza się 0,5 części 6 - metylo - 3 - nitro - nitroanilidu



i 0,6 części para - anizydydu kwasu 2,3 - oksynaftoesowego. Roztwór ten wprowadza się do mieszaniny złożonej z 60 części zagęstnika skrobiowo-tragantowego, 1 części azotynu sodowego, 2 części gliceryny i 6 części wody. Sztukę materiału bawełnianego nadrukowuje się tą farbą, suszy, wywołuje na zimno za pomocą wodnego roztworu kwasu octowego o 6°Bé i wykańcza w zwykły sposób. Otrzymuje się bardzo trwałe nadruki różowe.

Przykład IV. 10 części stałego, mialko sproszkowanego preparatu wytworzonego przez zmieszanie 250 części soli sodowej 6 - metoksy - 3 - nitro - nitroanilidu

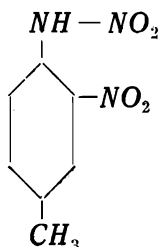


300 części m - nitroanilidu kwasu 2,3 - oksynaftoesowego, 60 części wodorotlenku sodowego, 200 części węglanu sodowego, 145 części azotynu sodowego i 45 części fluor-

ku sodowego rozpuszcza się w mieszaninie złożonej z 8 części etanolu, 1,5 części 40% - owego roztworu aldehydu mrówkowego i 30,5 części gorącej wody. Roztwór wprowadza się do 50 części ciepłego zagęstnika skrobiowo-tragantowego, dobrze miesza i studzi. Następnie drukuje się, suszy i wywołuje przez jednostronne napawanie ogrzanym wodnym 8% - owym roztworem kwasu szczawiowego, a potem alkaliczną kąpielą zawierającą 4% węglanu sodowego. Nadrukowane miejsca zabarwiają się na czerwono. Wywołanie można osiągnąć również przez traktowanie parami wodnymi zawierającymi kwas octowy.

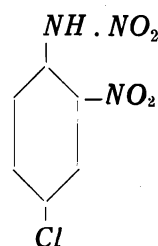
Bardziej błękitne odcienie otrzymuje się przez zastąpienie *m* - nitroanilidu kwasu 2,3 - oksynaftoesowego 4 - chloro - 2 - metyloanilidem tego kwasu.

Przykład V. Czerwień z odcieniem niebieskawym można otrzymać również za pomocą pasty drukarskiej zawierającej w 100 częściach 2,5 części soli sodowej 4 - metylo - 2 - nitro - nitroanilidu



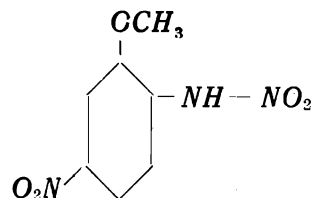
2,7 części anilidu kwasu 2,3 - oksynaftoesowego, 2,1 części azotynu sodowego i 3 części wodorotlenku sodowego. Postępuje się w ten sposób, że nadrukowaną i wysuszoną bawełnę najpierw napawa się jedno-

stronnie zimnym wodnym roztworem zawierającym w litrze 75 g kwasu siarkowego i 1 g soli sodowej kwasu dwuizopropylonaf-talenosulfonowego, a następnie przeprowadza się przez drugą kąpiel zawierającą w litrze 50 g węglanu sodowego. Wywołanie można skutecznie również przez przeprowadzenie przez roztwór 50 g kwasu mrówkowego i 50 g soli kuchennej w litrze ogrzany do 90°C. Trwałą czerwień szkarłatną otrzymuje się przez zastąpienie 2,5 części soli sodowej 4 - metylo - 2 - nitro - nitroanilidu 3 częściami soli sodowej 4 - chloro - 2 - nitro - nitroanilidu

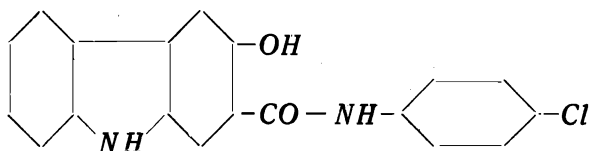


Przykład VI. Brunatne nadruki można otrzymywać na bawełnie w sposób następujący.

Rozpuszcza się najpierw w 37 częściach gorącej wody 4 części soli sodowej 2 - metoksy - 4 - nitro - nitroanilidu



3,2 części *p* - chloroanilidu kwasu 2 - oksykarbazolo - 3 - karbonowego



2,4 części azotynu sodowego, 1 część wodorotlenku sodowego i 1,6 części węglanu sodowego. Roztwór ten za pomocą obojęt-

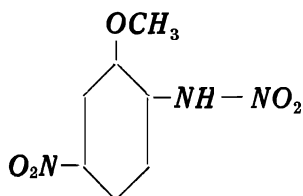
nego gorącego zagęstnika skrobiowo - tragantowego dopełnia się do 100 części. Po ostygnięciu drukuje się w zwykły sposób,

a następnie przeprowadza w temperaturze 90° przez kąpiel zawierającą w litrze 50 g kwasu mrówkowego, 50 g chlorku sodowego albo 85 g kwaśnego siarczanu sodowego.

Bardzo ciemne nadruki otrzymuje się zastępując anilid kwasu 2 - oksykarbazolo - 3 - karbonowego anilidem kwasu oksynaftokarbazolokarbonowego.

Przykład VII. Trwałe nadruki bordo otrzymuje się w sposób następujący.

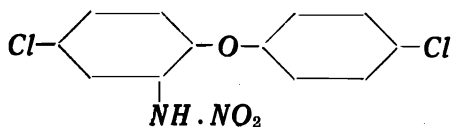
10 części suchego preparatu złożonego z 25 części soli sodowej 2 - metoksy - 4 - nitro - nitroanilidu



25 części 4 - oksynaftaleno - 1 - fenyloketonu, 11 części wodorotlenku sodowego, 20 części azotynu sodowego i 15 części węgla sodowego rozpuszcza się w 40 częściach wody i ciepłym zagęstnikiem skrobiowo-tragantowym dopełnia do 100 części. Tkaninę bawełnianą, nadrukowaną i wysuszoną, napawa się jednostronnie roztworem zawierającym w litrze 500 g kwasu octowego o 6° Bé, następnie płucze się, mydli, jeszcze raz płucze i suszy. Zamiast 4 - oksynaftaleno - 1 - fenyloketonu można również stosować inne składniki sprzęgania opisane w patencie amerykańskim Nr 1 453 660.

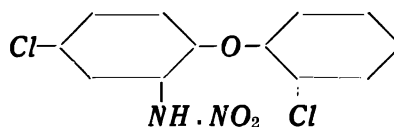
Przykład VIII. Żywe nadruki czerwone o wybitnej trwałości można otrzymywać w sposób następujący.

50 części suchego 4,4' - dwuchloro - 1,1' - dwufenyloetero - 2 - nitroamidu



miesza się dokładnie z 40 częściami *p* - fenetydydu kwasu 2,3 - oksynaftoesowego, 11,4 części azotynu potasowego, 7 częściami wodorotlenku sodowego i 11,6 części octanu sodowego. 6 części tej mieszaniny wprowadza się do mieszaniny składającej się z 20 części wody, 1,5 części oleju tureckiego, 2 części 30% -owego wodorotlenku sodowego i 25 części zagęstnika skrobiowo-tragantowego. Otrzymaną farbą drukarską drukuje się na bawełnie i materiał drukowany prowadzi się kolejno przez rozcieńczony roztwór kwasu octowego albo mineralnego, a następnie przez rozcieńczony roztwór węgla sodowego. W ten sposób otrzymuje się żywe nadruki czerwone.

Odcienie czerwone lub szkarłatnoczerwone otrzymuje się, jeśli zamiast *p* - fenetydydu kwasu 2,3 - oksynaftoesowego zastosuje się jego *o* - anizydyd, *p* - anizydyd albo *p* - toluidyd. 4,4' - dwuchloro - 1,1' - dwufenyloetero - 2 - nitroamid można również zastąpić 4,2' - dwuchloro - 1,1' - dwufenyloetero - 2 - nitroamidem



Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania trwałych wybarwień i nadruków na włóknie za pomocą nierozpuszczalnych barwników azowych, znamienny tym, że stosuje się mieszaninę nitroanilidów z odpowiednimi składnikami sprzęgania, a powstawanie barwnika wywołuje się w sposób znany przepuszczając tkaninę przez roztwór kwasu organicznego lub nieorganicznego.

Marcel Joseph Gustave
Bader.

Zastępca: Inż. dypl. M. Zoch,
rzecznik patentowy.