

Warszawa, dnia 2 kwietnia 1952 r.

D06 p 3/60



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 34790

Kl. 8 n, 1/04

Durand & Huguenin A. G.

(Bazyleja, Szwajcaria)

Sposób drukowania na materiałach celulozowych, np. na materiałach włókienniczych lub papierze, za pomocą barwników chromowych

Zgłoszono 4 września 1945 r.

Udzielono 12 października 1951 r.

Pierwszeństwo: 17 lutego 1944 r. (Szwajcaria)

Jak wiadomo, barwniki chromowe utrwalą się na włóknie przez dłuższe parowanie. Do całkowitego utworzenia się laku chromowego konieczne było parowanie co najmniej w ciągu 45 minut. Po wynalezieniu barwników dających się w ciągu krótkiego czasu utrwalać, np. barwników kadziowych, soli estrów leukobarwników kadziowych lub barwników naftolowych, konieczność stosowania tak długiego parowania uważane było za wadę barwników chromowych wobec czego zakres ich stosowania uległ znacznemu ograniczeniu.

Udało się jednak usunąć tę wadę i bardzo znacznie skrócić czas tworzenia się laku przez dodanie do farb drukarskich amidów kwasu karbonowego, np. mocznika, formamidu lub acetamidu (patrz Melland Textilberichte 1938, „Ueber einige Fortschritte in der Anwendung der Chromfarbstoffe“ von G. v. Niederhäusern).

Ponadto znane jest utrwalanie barwników chromowych na włóknach celulozowych za pomocą chromianu sodu w obecności związków działających redukująco przez parowanie w ciągu 8 minut (patrz Anwendungsvorschriften Durand et Huguenin A. G., II część, 2 wydanie, stronicie 39 i dalsze).

Sposoby te stanowiły w stosunku do dawniejszych sposobów o długotrwałym parowaniu znaczny postęp techniczny i w bardzo znacznej mierze ułatwiały praktyczne stosowanie barwników chromowych. Przez parowanie w ciągu 5 — 8 minut w parniku typu „Continus“ można było znaczną liczbę barwników chromowych dobrze utrwaląć na włóknach celulozowych. Pracując według wyżej wymienionych sposobów o krótkotrwałym parowaniu nie można jednak było uzyskać takiej samej dobrej wydajności barwników, jak przy stosowaniu dawniejszych sposobów o długotrwałym parowaniu.

straty na barwnikach nie brano jednak w rachubę, wobec, znacznego przyspieszenia pracy, używanego nowymi sposobami, oraz związanych z tym koniecznych oszczędności.

Stwierdzono, że utworzenie się laku barwników chromowych, to jest utrwalenie barwników na drukowanych materiałach celulozowych, można znacznie przyspieszyć przez drukowanie farb drukarskich, które obok barwnika, zagęszczalnika i w razie potrzeby dalszych zwykłych dodatków, np. kwasu mrówkowego lub kwasu octowego, amidu kwasu karbonowego, chromianu lub dwuchromianu potasowca, zawierają ponadto rozpuszczalną sól kwasu, pochodzącego z tlenowego związku siarki i posiadającego właściwości redukujące, związek zdolny do odszczepienia silnego kwasu w temperaturze podwyższonej, jak również ewentualnie związek aromatyczny, podlegający odwracalnej oksydo-redukcyjnej reakcji, np. chinon lub hydrochinon, oraz siarczek ω , ω' — dwuhydroksydwuetylowy, przy czym lak chromowy tworzy się po nadrukowaniu bez parowania, po zwykłym wysuszeniu nadrukowanych materiałów.

Jeśli na przykład na tkaninie z włókien celulozowych nadrukuje się wzór tego rodzaju farbą drukarską, wysuszy i na 48 godzin rozwiesi lub odłoży w temperaturze pokojowej, wypłucze, a następnie, jak zwykle przy stosowaniu barwników chromowych, mydli, potem jeszcze raz wypłucze i wysuszy, to otrzymuje się dobrze utrwalone laki barwników chromowych bez potrzeby stosowania parowania. Sposób według wynalazku nadaje się zwłaszcza do druku na podłożach nie wytrzymujących parowania, np. przy drukowaniu na papierze, tapetach lub tkaninie papierowej. W tych przypadkach papier nadrukowany suszy się na bębnie, a następnie pozostawia się go w spokoju, przy czym nadruk utrwała się samorzutnie. Nadruki otrzymane sposobem według wynalazku są odporne na pranie i na tarcie.

Jest rzeczą oczywistą, że nadruki wykonane sposobem według wynalazku można też utrwalac przez zwykle parowanie w ciągu bardzo krótkiego czasu wynoszącego około 2 minut. W przypadku utrwalenia nadruku przez parowanie można do farb drukarskich nie dodawać wspomnianych aromatycznych związków oksydo-redukcyjnych, jak również najczęściej siarczku ω , ω' — dwuhydroksydwuetylowego, przy czym uzyskuje się większą wydajność barwnika, niż dotychczas uzyskiwano nawet przy trzykrotnie dłuższym parowaniu.

Do farb drukarskich dodaje się według wynalazku jako zaprawę chromianu sodu albo amonu, można jednak dodawać dwuchromianów, ale w tym ostatnim przypadku trwałość otrzymanych nadruków jest jednak nie duża. Jako rozpuszczalne sole

kwasów, pochodzących z tlenowych związków siarki i posiadające właściwości redukujące stosuje się hydrosiarczynę, siarczynę, podsiarczynę i inne, przy czym zależnie od zastosowanego barwnika dobiera się odpowiednią sól.

Jako związki odszczepiające kwas stosuje się sole amonowe mocnych kwasów nieorganicznych, np. rodanek, chlorek, siarczan lub azotan amonu.

Jako aromatyczne związki oksydo-redukujące przechodzące na skutek utlenienia na chinony stosuje się np. hydrochinon, piro katechinę, rezorcyne, pirogallol, floroglucynę lub oksyhydrochinon, a jako aromatyczne związki oksydo-redukujące, które na skutek redukcji przechodzą na hydrochinony, stosuje się np. α — naftochinon, antrachinon lub chinizarynę, jak również sulfokwasy tych dwóch grup związków oksydoredukcyjnych.

Wszystkie wymienione dodatki mogą być dodawane do farby drukarskiej od razu albo też przygotowuje się dwie oddzielne mieszaniny, przy czym jedna mieszanina winna zawierać barwnik, przyspieszczacz, siarczek ω , ω' — dwuhydroksydwuetylowy, zagęszczalnik i sól odszczepiającą kwas, poza tym sól kwasu pochodzącego z tlenowego związku siarki i posiadającego właściwości redukujące, podczas gdy druga mieszanina winna zawierać zaprawę chromową, związek oksydoredukcyjny i również zagęszczalnik. Przed użyciem farby drukarskiej łączy się obydwie te mieszaniny ze sobą. W niżej podanych przykładach farb drukarskich liczby oznaczają części wagowe.

Przykład I.

Chromocytronina R (Schultz Farbstoff-Tabellen 7 wydanie nr 432)	3
mocznik	3
siarczek ω , ω' — dwuhydroksydwuetylowy	3
gorąca woda	24,9
zagęszczalnik tragantowy	50
rodanek amonu (1:1)	3
chromian sodu (1:2)	6
tiosiarczan sodu (1:1)	6
amoniak	1
hydrochinon	0,1

100,0

Farbę tę nadrukowuje się na bawełnę albo na wełnę drzewną, tkaninę nadrukowaną suszy i odkłada na 48 godzin w temperaturze pokojowej lub rozwiesza, następnie płucze, mydli w temperaturze 60° C, płucze ponownie i suszy. W ten sposób otrzymuje się nadruk intensywnego koloru żółtego o trwałości takiej samej, jaką otrzymuje się przy użyciu farb drukarskich z octanem chromu, parowanych w ciągu 1 godziny.

Przykład II.

barwnik według przykładu patentu niemieckiego nr 456234	3
mocznik	3
siarczek ω , ω' - dwuhydroksydwuetylowy	3
gorąca woda	24,8
zagęszczalnik tragantowy	50
rodanek amonu (1:1)	3
chromian sodu (1:2)	6
tiosiarczan sodu (1:1)	6
amoniak	1
α - naftochinon	0,2
	100,0

Farbą tą nadrukowuje się tkaninę bawełnianą, suszy i paruje w ciągu 2 minut. Następnie tkaninę płucze się, mydli w temperaturze 60° C, płucze ponownie i suszy. Otrzymuje się nadruk koloru oranżowego tak samo głęboki i żywy jak druki, otrzymywane za pomocą octanu chromowego, parowane w ciągu 60 minut.

Przykład III.

Barwnik według przykładu I patentu niemieckiego nr 268791	3
mocznik	3
siarczek ω , ω' - dwuhydroksydwuetylowy	5
gorąca woda	22,1
zagęszczalnik tragantowy	50
siarczan amonu (1:2)	4
chromian amonu (1:2)	5,5
tiosiarczan sodu (1:1)	6
amoniak	1
antrachinon	0,4
	100,0

Farbą tę nadrukowuje się na tkaninie bawełnianej albo z jedwabiu wiskozowego, suszy i poddaje parowni w ciągu 2 minut, następnie płucze się, mydli w temperaturze 60° C, płucze ponownie i suszy. Otrzymuje się intensywne żywe druki czerwone z odcieniem żółtym, mocniejsze od druków otrzymywanych za pomocą octanu chromowego, parowanych w ciągu 60 minut.

Przykład IV.

barwnik według przykładu patentu niemieckiego nr 703457	3
siarczek ω , ω' - dwuhydroksydwuetylowy	5
mocznik	3
gorąca woda	26,8
zagęszczalnik tragantowy	50
chlorek amonu (1:1)	3
krystaliczny chromian amonu	1,8
amoniak	1
tiosiarczan sodu (1:1)	6
antrachinon	0,4
	100,0

Farbą tę nadrukowuje się na tkaninie bawełnianej, suszy i pozostawia w ciągu 48 godzin, płucze, mydli w temperaturze 60° C, płucze ponownie i suszy. Otrzymuje się druk o intensywnym kolorze zielonym.

Przykład V.

Składnik A

barwnik według przykładu II patentu niemieckiego nr 431264	3
mocznik	3
siarczek ω , ω' - dwuhydroksydwuetylowy	5
gorąca woda	11
zagęszczalnik tragantowy	25
siarczan amonu (1:2)	4
tiosiarczan sodu (1:1)	6
	57

Składnik B.

woda	10,8
zagęszczalnik tragantowy	25
dwuchromian amonu (1:1)	6
amoniak	1
antrachinon	0,2
	43,0

Przed użyciem miesza się składnik A ze składnikiem B, drukuje na tkaninie bawełnianej albo jedwabiu wiskozowym, suszy i pozostawia 48 godzin, płucze, mydli w temperaturze 60° C, płucze ponownie i suszy. Otrzymuje się głęboką czerwień.

Przykład VI.

chromocytronina 3R (Schultz Farbstoff-Tabellen, 7 wydanie nr 432)	3
mocznik	3
siarczek ω , ω' - dwuhydroksydwuetylowy	4
gorąca woda	23,9
zagęszczalnik tragantowy	50
siarczan amonu (1:2)	4
chromian sodu (1:2)	6
siarczek amonu (1:1)	6
amoniak	1
hydrochinon	0,1
	100,0

Farbą tą drukuje się na tkaninie bawełnianej, suszy, pozostawia w ciągu 48 godzin, płucze, mydli w temperaturze 60° C, płucze ponownie i suszy. Otrzymuje się intensywną żółcień.

Przykład VII.

chromocytronina R (Schultz Farbstoff-Tabellen, 7 wydanie, nr 432)	3
acetamid	3
siarczek ω , ω' - dwuhydroksydwuetylowy	5
woda	22,9
zagęszczalnik tragantowy	50

rodanek amonu (1:1)	3
chromian sodu (1:2)	6
tiosiarczan sodu (1:1)	6
amoniak	1
rezorcyna	0,1
	100,0

Farbą tą drukuje się, suszy, odkłada na przeciąg 48 godzin, płucze, mydli w temperaturze 60° C, płucze ponownie i suszy. Otrzymuje się intensywny druk żółty. Wymienioną ilość rezorcyny można zastąpić 0,2 g pirogallolu sulfonowanego, przez co wyniki się nie zmieniają.

Przykład VIII

Błękit 1900 podwójny (Schultz Farbstoff-

Tabellen, 7 wydanie nr 1007)	3
85%-owy kwas mrówkowy	2
mocznik	3
siarczek ω , ω' - dwuhydroksydwuetylowy	3
gorąca woda	27,5
zagęszczalnik tragantowy	50
hydrosiarczyn w proszku	4
krystaliczny azotan amonu	4
chromian sodu (1:2)	1,5
85%-owy kwas mrówkowy	2
	100,0

Farbą tą drukuje się, suszy, pozostawia na przeciąg 48 godzin, płucze, mydli w temperaturze 60° C, płucze ponownie i suszy. Otrzymuje się żywą czerwień z odcieniem błękitnym o takiej samej intensywności, jaką otrzymuje się przy użyciu takiej samej ilości barwnika i z zastosowaniem octanu chromu, po 60-cio minutowym parowaniu.

Przykład IX.

Barwnik według przykładu II

patentu niemieckiego nr 274081	3
mocznik	3
gorąca woda	28
zagęszczalnik tragantowy	50
rodanek amonu (1:1)	3
chromian sodu (1:2)	6
tiosiarczan sodu (1:1)	6
amoniak	1
	100,0

Farbą tą drukuje się na tkaninie bawełnianej lub z jedwabiu wiskozowego, lub też na wełnie drzewnej, suszy, paruje w ciągu 2 minut w dojrzewalniku (Mather-Platt), płucze, mydli w temperaturze 60° C i wykańcza. W ten sposób otrzymuje się żywy, intensywny róż, który jest co najmniej tak intensywny jak róż otrzymany za pomocą takiej samej ilości barwnika i za pomocą octanu chromowego po 1 godzinnym parowaniu.

Przykład X.

chromorodyna BB (Schultz Farbstoff-Tabellen 7 wydanie nr 878

	3
mocznik	3
gorąca woda	27,5
zagęszczalnik tragantowy	50
siarczan amonu (1:2)	4
chromian amonu 1:2)	5,5
tiosiarczan sodu (1:1)	6
amoniak	1
	100,0

Farbą tą drukuje się na tkaninie bawełnianej, jedwabiu wiskozowym lub wełnie drzewnej, paruje w ciągu 2 minut, płucze, mydli w temperaturze 60° C, płucze ponownie i suszy. Otrzymuje się bardzo intensywny żywy nadruk w kolorze różowym, przynajmniej tak samo intensywny jak druki, uzyskane za pomocą takiej samej ilości barwnika i za pomocą octanu chromowego parowane w ciągu 60 minut.

Przykład XI.

Barwnik według przykładu I

patentu niemieckiego nr 456234	3
mocznik	3
siarczek ω , ω' - dwuhydroksydwuetylowy	5
gorąca woda	22,6
zagęszczalnik tragantowy	50
siarczan amonu (1:2)	4
chromian sodu (1:2)	6
tiosiarczan sodu (1:1)	6
antrachinon	0,4
	100,0

Farbą tą drukuje się na tkaninie bawełnianej, suszy i pozostawia w ciągu 48 godzin, następnie płucze, mydli w temperaturze 50° C, płucze ponownie i wykańcza. Otrzymuje się intensywną żywą zielen, tak samo intensywną jak zielen otrzymaną za pomocą takiej samej ilości barwnika i za pomocą octanu chromowego, po parowaniu w ciągu 60 minut.

Przykład XII.

Barwnik według przykładu I

patentu niemieckiego nr 703457	3
mocznik	3
siarczek ω , ω' - dwuhydroksydwuetylowy	5
gorąca woda	21,6
zagęszczalnik tragantowy	50
siarczan amonu (1:2)	4
chromian sodu (1:2)	6
amoniak	1
tiosiarczan sodu (1:1)	6
antrachinon	0,4
	100,0

Farbą tą drukuje się na tkaninie bawełnianej, suszy i pozostawia w ciągu 48 godzin; płucze, mydli w temperaturze 50° C, płucze ponownie i wykańcza. Otrzymuje się intensywną żywą zieleń, tak samo intensywną jak zieleń uzyskaną za pomocą takiej samej ilości barwnika i za pomocą octanu chromowego, po parowaniu w ciągu 60 minut.

Przykład XIII.

Fiolet chromowy CB podwójny (Schultz Farbstoff-Tabellen, 7 wydanie nr 846)	3
mocznik	3
siarczek ω , ω' - dwuhydroksydwuetylowy	5
gorąca woda	22,1
zagęszczalnik tragantowy	50
siarczan amonu (1:2)	4
chromian amonu (1:2)	5,5
amoniak	1
tiosiarczan sodu (1:1)	6
antrachinon	0,4

100,0

Farbą tą drukuje się na tkaninie bawełnianej, suszy, pozostawia w ciągu 48 godzin albo paruje w ciągu 2 minut, płucze, mydli w temperaturze 50° C, płucze ponownie i wykańcza. Otrzymuje się intensywny żywy fiolet, żywszy i przynajmniej tak samo intensywny jak fiolet otrzymywany za pomocą takiej samej ilości barwnika i za pomocą octanu chromowego, przez parowanie w ciągu 60 minut.

Przykład XIV.

Barwnik według przykładu I patentu niemieckiego nr 221620	3
mocznik	3
siarczek ω , ω' - dwuhydroksydwuetylowy	5
woda	25,8

zagęszczalnik tragantowy	50
siarczan amonu (1:2)	4
krystaliczny chromian amonu	1,8
tiosiarczan sodu (1:1)	6
amoniak	1
antrachinon	0,4

100,0

Farbą tą drukuje się, suszy, pozostawia w ciągu 48 godzin, płucze, mydli w temperaturze 50° C, płucze ponownie i suszy. W ten sposób otrzymuje się nadruk o intensywnym kolorze oranżowym nie różniącym się od oranżu uzyskanego za pomocą octanu chromowego, przez parowanie w ciągu 60 minut.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób drukowania na materiałach celulozowych, np. na materiałach włókienniczych lub papierze, za pomocą barwników chromowych, znamieny tym, że na materiałach celulozowych drukuje się farbą drukarską, która obok barwnika, zagęszczalnika i ewentualnie jeszcze innych znanych dodatków, np. kwasu mrówkowego lub kwasu octowego, amidu kwasu karbonowego, np. mocznika, chromianu albo dwuchromianu potasowcowego, zawiera ponadto rozpuszczalną sól kwasu, pochodzącego od tlenowego związku siarki i posiadającego właściwości redukujące, sól odszczepiającą w podwyższonej temperaturze mocny kwas oraz ewentualnie związek aromatyczny, podlegający odwracalnej reakcji oksydo-redukcyjnej, np. chinon lub hydrochinon, i siarczek ω , ω' - dwuhydroksydwuetylowy, po czym nadrukowane materiały celulozowe suszy się i paruje w ciągu 2 minut.

Durand & Huguenin A. G.

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych