

2

1 września 1925 r.

2

URZĄD PATENTOWY



Do 6 p 11/12

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 1877.

Kl. 8 m 6.

Badische Anilin — & Soda-Fabrik
(Ludwigshafen, Niemcy).

Sposób otrzymywania i stosowania czerni fenyloaminowej.

Zgłoszono 27 lipca 1922 r.

Udzielono 14 kwietnia 1925 r.

Czerń fenyloaminową lub anilinową otrzymuje się zwykle zapomocą utlenienia fenyloaminy lub aniliny według następującego sposobu ogólnego: do obrabiania włókna (szczególnie bawełny) stosuje się mieszaninę bądź w postaci roztworu, bądź w postaci pasty (drukowanie), składającą się z zasady (soli anilinowej lub mieszaniny aniliny i kwasu), środka utleniającego (zwykle chloranu) i środka, służącego za przenośnik tlenu (soli metalu). Skoro towar, na skutek działania określonej (zmiennej) temperatury i wilgoci w terminie określonym (zmiennym), wyschnie, anilina, ulegając utlenieniu, przechodzi w emeraldynę (zieloną) i ta, po utlenieniu powtórnie dwuchromianem, przechodzi w czern. Barwienie można prowadzić zapomocą jednej kąpieli tak, iż całkowite postępowanie

nie daje się skutecznie zapomocą jednego tylko pojedynczego procesu; w tym wypadku wogóle chloranów się nie stosuje.

Wynalazek, stanowiący przedmiot zgłoszenia niniejszego, zawiera momenty nowe w dziedzinie zasady i środków, służących do przenoszenia tlenu anilinowej czerni utlenionej, aby tę otrzymać sposobem tańszym niż dotychczas we wszelkich znanych i stosowanych jej postaciach. Nowość co do zasady polega na tem, że barwniki utrwała się na włóknie w obecności azo-chinono-lub nitrozopochodnych tegoż barwnika lub jednej z jego części składowych lub pochodnej tej ostatniej, otrzymanej drogą utleniania lub redukcji, metylowania, sulfonowania i t. d. Dzięki obecności tych azo-chinono-lub nitrozopochodnych, zwanych samozaprawami, po-

winowactwo między barwnikiem i włóknem wzrasta o tyle, iż w celu osiągnięcia tej samej mocy barwy (przy jakości jednakowej) można zużyć znacznie mniejszą ilość (barwnika, względnie jego części składowej), niż przy sposobach zwykłych.

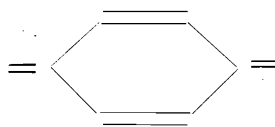
Wynalazek polega na tem, że zasadę przygotowuje się w ten sposób, że zamiast zwykłego oleju anilinowego stosuje się olej, zawierający swą samozaprawę, lub też do roztworu barwnika dodaje się samozaprawę aniliny.

Wynalazek ponadto polega na tem, że chlorek żelazawy ($Cl_2 Fe$), służący za przenośnik tlenu, stosuje się bądź tylko sam, bądź zmieszany ze związkami lotnymi i w obecności samozapraw aniliny lub też, jako odmianę, stosuje się chlorek żelazawy sam lub zmieszany ze związkami lotnymi w postaci i warunkach dotychczas nie używanych. W obu wypadkach przy drukowaniu osiąga się tę zaletę, że zasada może zawierać znacznie mniejsze ilości kwasu niż dotychczas, dzięki czemu osiąga się korzyści, które należy poniżej szczegółowo oświecić.

Przedewszystkiem należy tu rozpatrzyć szczegóły, stanowiące o nowości zasady, i wynikające stąd korzyści.

Zasadnicza część składowa barwnika, olej anilinowy, mianowicie olej fabryczny spotyka się rzadko w stanie czystym: zawiera on najczęściej toluidynę i ksylidynę. Najodpowiedniejszymi samozaprawami mogą więc być pochodne azowe, chinonowe lub nitrozowe aniliny, toluidyny i ksylidyny lub ich pochodne, otrzymane zapomocą utleniania, redukowania, metylowania lub sulfonowania. Związki te mogą działać w postaci kwasów, zasad lub soli jakiegokolwiek kwasu, każdy z nich w sposób swoisty. Poniżej można przytoczyć: azobenzol ($C_6 H_5)_2 N_2$, kwas azo-benzoowy ($C_6 H_4)_2 N_2 (CO_2 H)_2$, azofenylene $C_6 H_4 N_2 C_6 H_4$, hydrazobenzol ($C_6 H_5)_2 (NH)_2$, fenyle chinono-dwuaminę lub izomerony, dwuazoamidobenzol, amidoazobenzol i

wszystkie o składzie $C_{12} H_{11} N_5$ i wiązaniu azowem — $N = N$ — lub chinoidowem



dalej azoksybenzol, chinonooksym i pochodne toluolu lub toluidyny, ksylolu lub ksylidyny lub związki azowe, powstałe z poprzednich drogą utleniania, redukcji, metylowania lub sulfonowania, ponadto induliny i nigrozyny i pozostałe związki, jako produkty połączenia nitrobenzolu, toluolu, ksylolu, aniliny, toluidyny, ksylidyny i ich azopochodnych.

Ilość samozaprawy, niezbędna do osiągnięcia wspomnianego powinowactwa o wartości krańcowej, jest bardzo niewielka i nie przekracza za każdym razem 2% ilości stosowanej aniliny.

Zasługują na uwagę metody, w których wraz z aniliną poddawane są też utlenianiu i inne związki; szczególnie podkreślić należy amidopochodne aniliny, a mianowicie: parafenylenodwuaminę, paraamidodwufenyloaminę i t. p. związki. Lecz połączenia te nie są związkami azowemi, ani chinoidowemi, ani nitrozowemi; ponadto są znacznie droższe niż anilina. Stosując parafenylenodwuaminę, można wprawdzie niekiedy zaoszczędzić chloranu, lecz wtedy należy stosować rozpuszczalne sole miedzi, które przeszkadzają stosowaniu niniejszego sposobu do drukowania tkanin, gdyż na tych ostatnich powstają pasma.

Amidopochodne te ulegają nadzwyczaj łatwo utlenieniu, podczas gdy samozaprawa samoistnie utleniają się z trudnością. Ponieważ z drugiej strony z amidopochodnych tego rodzaju można przejść do odpowiednich samozapraw pochodnych azowych, przeto osiąga się korzyści szczególne i oszczędza się produkty, jeśli zastosować sposób, stanowiący przedmiot zgłoszenia niniejszego.

Najodpowiedniejszym środkiem do stosowania samozapraw dla czerni utlenionej jest tenże fabryczny olej anilinowy. Przygotowując olej anilinowy, zawierający swą samozaprawę, osiągamy najdokładniejsze zmieszanie się tych dwu czynników, co stanowi niezbędny warunek możliwie największej sprawności. Olej anilinowy, zawierający najdokładniej rozpuszczoną swą samozaprawę, należy tu określić jako azoaminę.

Azoamina ta może zawierać samozaprawę w ilości ściśle niezbędnej (mniej niż 2%, zależnie od obranej samozaprawy), która to część działa jako część składowa cieczy barwiącej lub pasty, bądź też ilość samozaprawy może być większa od ilości niezbędnej. W tym wypadku azoaminę rozcieńcza się olejem anilinowym w celu otrzymania koncentracji odpowiedniej dla bezpośredniego barwienia lub drukowania. Ilość aniliny, niezbędna do rozcieńczania, można też dodać oddzielnie.

Ciecz barwiąca lub pasta drukarska wraz z samozaprawą różni się od stosowanych dotąd nie tylko wprowadzonymi częściami składowymi, lecz także wyglądem zewnętrznym produktów użytych w tym celu, które to produkty znamionują się barwą żółtą pochodnych azowych, chinonowych lub nitrozowych aniliny, toluidyny lub ksylidyny; ponadto jest jeszcze różnica w wyglądzie materiałów, użytych do barwienia lub drukowania podczas fabrykacji.

Przy stosowaniu zwykłych niebardzo zużytych lub świeżo przygotowanych kadzi lub cieczy barwiących towar, napawany zwykłą czernią anilinową, pozostaje biały lub brudnobiały albo lekko zielony, gdy czerni zawiera sól kwasu pruskiego (sól żelazocyjanową). Towar pozostaje takim do rozpoczęcia się utleniania. Do drukowania dodaje się jeszcze barwnik pomocniczy (np. fiolet metylowy), aby druk uczynić widocznym.

Przy zastosowaniu azoaminy lub czerni, zawierającej samozaprawę, towar barwiony lub drukowany wykazuje barwę żółtą, poczem, nim rozpocznie się utlenianie t. j. nim wystąpi barwa emeraldyny, nabiera swoistego żywego zabarwienia różowego, co usuwa wszelką wątpliwość co do tego, czy zastosowane do barwienia lub drukowania produkty były przygotowane sposobem, stanowiącym przedmiot zgłoszenia niniejszego, czy też jakkolwiek inaczej. Tak azoamina (o jakiegokolwiek koncentracji), jak również kadzie barwiące lub farby drukarskie barwią włókna lub skórę ludzką (można to np. spróbować na ręce) na żółto i barwa działaniem kwasu (np. solnego) przechodzi w jasnoczerwoną lub żywą różowo-czerwoną.

Praca z samozaprawami zupełnie nie wymaga zmiany aparatów, stosowanych zwykle w przemyśle, jak również i sposobów pracy; jedynie aparaty służące do utleniania, szczególnie w temperaturze wysokiej, muszą pracować szybciej, wskutek czego zwiększa się produkcja, czyniąc sposób ten tańszym.

Przy drukowaniu można nie stosować wielkich maszyn do przemywania, gdyż nawet w wypadku najtrudniejszym, gdy wzór bardzo złożony drukowany jest na tle białem, łatwo osiąga się tło zupełnie czyste zapomocą prostego przepłókania w kadzi z dwuchromianem. Okoliczność ta jest oczywistym dowodem działania samozaprawy, gdyż bez tej ostatniej nadmiar aniliny, jakiego użyć należy, przechodzi w czerni, która jednak nie daje się utrwalić na włóknie. Czerni, rozpylona dokładnie podczas płókania, odpada, brudząc białe tło. W celu usunięcia tego zabrudzenia, należy tkaninę dokładnie wyprać.

W obecności samozaprawy całkowita ilość aniliny, zawarta w cieczy barwiącej lub paście drukarskiej, przechodzi w czerni, utrzymującą się na włóknie; tem się tłu-

maczy zupełna czystość tła białego, jaką osiągamy wprost bez dokładnego prania.

Do drukowania sztuk na „fularze” (maszynie z walcami do napawania tkanin) zaleca się wszystkie produkty rozpuścić w wodzie, zawierającej na litr 6—10 g krochmalu, tragantu lub t. p. w celu nadania roztworowi większej skuteczności.

Wzmiankowana inowacja zapewnia znaczną oszczędność, dzięki oddziaływaniu samozaprawy. Gdy w jakimkolwiek procesie, stosującym utlenioną czerni anilinową, zastosować opisaną powyżej azoaminę o koncentracji, odpowiadającej co najwyżej 2% samozaprawy, a więc, gdy zamiast 1000 części aniliny użyć 800 części azoaminy i w tym samym stosunku zmniejszyć ilość pozostałych związków pomocniczych (jak kwasy, środki utleniające, środki do przenoszenia tlenu i środki, służące do utleniania powtórnego), to pod względem siły (intensywności) i jakości osiągnie się czerni taką, jak zwykle. Wobec tego zaoszczędza się około 20% chemikaliów. Skoro do tego doliczyć oszczędność pary, czasu i pracy, (to ostatnie wynika z uproszczenia działań poszczególnych), to łatwo zrozumieć, iż zaoszczędzenie ogólne będzie jeszcze znaczniejsze.

Skutek podobny osiąga się, gdy wziąć 796 — 784 g aniliny i do barwnika dodać 4 do 16 g samozaprawy. W tym wypadku jednak można otrzymać wyniki nieprawidłowe z powodu niedokładnego zmieszania się cząsteczek samozaprawy i barwnika. Przy drukowaniu powstają zwykle plamy i przy napawaniu kadzie nie posiadają tej samej gęstości, jaką mają przy azoaminie po odstaniu się przez pewien czas.

Należy teraz przejść do omówienia nowości utlenionej czerni anilinowej, którą się otrzymuje, jak to zaznaczono na wstępie, stosując chlorek żelazawy ($Cl_2 Fe$), jako środek do przenoszenia tlenu. Związek ten, jakkolwiek stosuje się go już do wytwarzania anilinowej czerni utlenionej,

dotychczas nie znalazł zastosowania w praktyce przemysłowej pomimo swych zalet, gdyż posługują się nim w warunkach nieodpowiednich.

Do drukowania związek ten stosują bądź w obecności zbyt dużej ilości kwasu, bądź razem z innymi związkami metali; lecz wskutek tego pasta (ciasto drukarskie) ścina się i użycie jej staje się nieekonomicznym.

Co się tyczy stosowania tego związku w obecności nadmiaru kwasu, to chlorek żelazawy stosuje się zwykle w obecności 100 — 120 g kwasu solnego 20° Bé na każde 100 g aniliny. Stosunek ten wpływa z użycia chlorowodoru aniliny lub kwasu i aniliny oddzielnie (porównaj Nölting i Lehne: „La noir d'aniline” wydanie francuskie rok 1908, str. 68). W tych warunkach szybkie utlenianie towaru tak zwanej „czerni parowej” jest niedopuszczalne, ponieważ włókna ulegają głębokiemu rozpadowi. „Czerni parowa” jest niemożliwą do otrzymania też według sposobu Higgin'e (porównaj Nölting i Lehne, str. 78) pomimo obecności związków metali, przyczem stosuje chlorek chromu lub chlorek żelazawy, gdyż obecność tych związków i niezbędnej soli miedziowej czyni utlenianie nadzwyczaj energicznym, chociaż chodzi o to, aby otrzymać sól aniliny bez nadmiaru kwasu. W preparatach tego rodzaju spotyka się bądź nadmiar kwasu bądź nadmiar związków metali.

Do barwienia zapomocą tylko kadzi pojedynczej Coquillon stosuje (porównaj Nölting i Lehne, str. 202) i 1330 g kwasu na 1000 g aniliny i 12 l chlorku żelazawego 20° Bé (ilość ta odpowiada 3400 g chlorku żelazawego, co jest ilością zbyt znaczną, wywołującą osad lub zgęstnienie cieczy, służącej do barwienia.

Do drukowania na maszynie „foulard” niema żadnych wskazówek co do stosowania chlorku żelazawego w sposób inny.

Najbardziej znaną cechą niniejszego wynalazku jest stosowanie przy otrzymywaniu utlenionej czerni anilinowej chlorku żelazawego, który używa się bezpośrednio do drukowania aniliną zasadową lub solą azoaminową w stosunku 24—28% ilości wziętej aniliny lub azoaminy i do barwienia na „fularze” (lub maszynie z wałkami do napawania) 1 do 2% tejże ilości. W tych warunkach, nawet bez użycia jakiegokolwiek stałego związku metalowego, można osiągnąć wybarwienie czarne tak zapomocą drukowania, jak i napawania o jakości bardzo wysokiej.

Najtrudniej jest wytworzyć „czern parową”, któraby mogła szybko się utleniać w temperaturze wysokiej, nie uszkadzając przytem włókien. Osiąga się to jednak łatwo zapomocą chlorku żelazawego, przy zachowaniu opisanych stosunków ilościowych składników mieszaniny, a mianowicie na każde 100 g azoaminy lub aniliny 24—28 g chlorku żelazawego i tylko 63—64 g kwasu solnego 20° Bé. To znaczy, że można zupełnie dobrze pracować aniliną zasadową, która jest środkiem zapobiegającym uszkodzeniu włókien. Wszyscy badacze zgadzają się co do tego, że sól zasadowa wprawdzie włókna nie uszkadza, lecz również nie daje czerni (porównaj Nölting i Lehne, str. 71, Koechlin).

Lecz zapomocą zasadowej azoaminy lub soli anilinowej i chlorku żelazawego oba zadania rozwiązuje się z powodzeniem; czern rozwija się bardzo dobrze, przyczem włókna nie są zaatakowane, nawet w razie otrzymania „czerni parowej”, która powstaje w temperaturze około 94° C w ciągu jednej do 1¼ minuty.

Wogóle zaleca się dodanie do chlorku żelazawego chlorku amonowego (salmjaku) ($Cl NH_4$), a mianowicie 1 część tego ostatniego na 4 części pierwszego, ponieważ właściwym przenośnikiem tlenu jest jednak chlorek żelazawy, więc dodawanie chlorku amonowego nie jest konieczne.

Wyżej wzmiankowany chlorek żelazawo-amonowy należy oznaczyć jako przenośnik tlenu *P*.

Skoro chodzi o najbardziej używane zastąpienie „czerni parowej” czernią Prudhomm'a, a zapomocą soli kwasu pruskiego (żelazocyjankiem sodowym), to, jak widać, można wziąć następujący stosunek: na każde 100 cz. aniliny 100—132 cz. kwasu solnego 20° Bé i 70—75 cz. żelazocyjanku sodowego. Z przenośnikiem tlenu *P* wystarcza 63—64 cz. kwasu i 30—35 cz. przenośnika tlenu *P*. Stosując azoaminę, można 100 cz. aniliny zastąpić 80 cz. azoaminy, ilość kwasu zmniejsza się do 48 lub 52 cz. i przenośnika *P* do 24 lub 28 cz. Ilość kwasu ulega więc zmniejszeniu więcej niż o połowę, ilość przenośnika tlenu zamiast 70—75 cz. soli żelazocyjanowej zmniejsza się do 24 lub 28 cz. przenośnika, ponieważ ten ostatni kosztuje około ośmiu razy taniej niż żelazocyjanek, więc koszt niezbędnej ilości przenośnika wyniesie około 24 razy taniej niż przy zastosowaniu związku cyjanowego. Przy zastosowaniu soli alkalicznych żelazocyjanowych w środku barwnika tworzą się wielkie ilości soli alkalicznych, nie ulegających utlenieniu. Wskutek tego czern żelazocyjanową należy utleniać dość długo w temperaturze stale wysokiej. Przeciwnie, przy stosowaniu przenośnika *P* nie ma to miejsca; wobec tego utlenianie czerni przebiega szybciej i w temperaturze niższej. Utlenianie to również sięga głębiej, co pozwala zaoszczędzić znacznie ilość środków utleniających, stosowanych do utleniania powtórnego.

Do barwienia sztuk na „fularze” lub maszynie do napawania, zaopatrzonej w walce, wystarcza 1—2% chlorku żelazawego w stosunku do ilości użytej azoaminy lub aniliny. Zaleca się zachowanie tych samych stosunków, a mianowicie 6—7% chlorku amonowego w stosunku do ilości użytej azoaminy lub aniliny i tym sposo-

bem oba te związki zastępują 28—30% (w stosunku do ilości użytej azoaminy lub aniliny) siarczanu miedzi, który w tym wypadku, barwienia na czarno, służy jako najbardziej używany przenośnik tlenu.

Dzięki wszystkim opisanym powyżej momentom nowego wynalazku, utleniona czerń anilinowa wypada taniej niż zazwyczaj od 18 do 20 razy (barwienie zapomocą jednej tylko kadzi lub maszyny do napawania zaopatrzonej w walce). Przy drukowaniu bezpośrednio można osiągnąć powyżej 40% ogólnej oszczędności, stosując jednocześnie działanie azoaminy i przenośnika tlenu *P*, przyczem czerń otrzymana będzie co do jakości i solidności jednakowa.

Bez względu na to, w jaki sposób czerń utleniona zostaje osiągnięta i czy inowacje tu opisane stosuje się do zasad lub środków, służących do przenoszenia tlenu, w każdym przypadku osiąga się zaoszczędzenie i uproszczenie i we wszystkich przypadkach znaczny postęp techniczny.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania fenyloaminy lub utlenionej czerni anilinowej, znamienny przygotowaniem roztworu barwnika lub pasty drukarskiej z oleju anilinowego i z pochodnej, zwanej samozaprawą, azowej, chinonowej lub nitrozowej czystej lub technicznej aniliny lub pochodnej tej ostatniej, otrzymanej zapomocą utleniania, redukcji, sulfonowania lub metylowania, w celu utrzymania czerni utlenionej o własnościach jednakowych ze zwykłą, lecz znacznie taniej.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że w charakterze przenośnika tlenu stosuje się chlorek żelazawy bądź sam, bądź też połączony ze związkiem lotnym w

celu dalszego jeszcze obniżenia kosztów wytwarzania.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny uprzedniem przygotowaniem lub wytworzeniem azoaminy, składającej się z czystego lub technicznego oleju anilinowego, w którym rozpuszczona jest najdokładniej samozaprawa czystej lub technicznej aniliny lub jednej z jej pochodnych, wyszczególnionych powyżej, w ilości mniej niż 2%.

4. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny uprzedniem przygotowaniem lub wytworzeniem oleju azoaminowego, zawierającego więcej niż 2% samozaprawy i do którego przed użyciem dodaje się ilość oleju anilinowego, potrzebną do właściwego obniżenia stosunku ilości samozaprawy do wartości właściwej.

5. Sposób barwienia lub drukowania czernią fenyloaminową według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że jako przenośnik tlenu stosuje się chlorek żelazawy bądź sam tylko, bądź wraz z innymi związkami w ilości 1—2% w stosunku do ilości azoaminy lub aniliny, użytej do napawania, na maszynie zaopatrzonej w walce, bądź w ilości 27—28% w stosunku do ilości azoaminy lub aniliny, używanej do drukowania bezpośredniego.

6. Sposób drukowania czernią fenyloaminową według zastrz. 1 i 2, znamienny użyciem chlorku żelazawego samego, lub w połączeniu z innymi związkami, przy stosowaniu soli zasadowej azoaminy lub aniliny, przyczem bierze się 63—65 cz. kwasu solnego 20° Bé na 100 cz. azoaminy lub aniliny w celu wytworzenia zabarwienia czarnego, utleniającego się szybko zapomocą pary w temperaturze 93°—96° C bez uszkodzenia włókna.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.