

URZĄD PATENTOWY
w WARSZAWIE
OPIS PATENTOWY

DOGP 3/00

153

Nr 29520.

Kl. 8 m, 5.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt n. M.

**Sposób farbowania materiałów włóknistych, folii i podobnych wytworów
z produktów w wysokim stopniu spolimeryzowanych.**

Zgłoszono 29 maja 1937 r.

Udzielono 8 stycznia 1941 r.

Pierwszeństwo: 30 maja 1936 r. (Niemcy).

Próbowano już wielokrotnie stosować związki chromu do utrwalania na sztucznym jedwabiu octanowym barwników tworzących laki chromowe. Usiłowano zwłaszcza strącać na włóknach wodorotlenek chromu w postaci zdolnej do reakcji i następnie farbować za pomocą barwników zaprawowych. Wszystkie te próby pozostały jednak bez praktycznego zastosowania, ponieważ utrwalanie związków chromu w postaci zdolnej do reakcji nie było dotychczas możliwe, nawet wówczas, gdy proces przeprowadzano w obecności dużych ilości środków spęczniających. Otrzymywano wybarwienia nie trwałe na tarcie, których trwałość można było polepszyć bardzo nieznacznie przez

poddawanie działaniu pary. Stwierdzono następnie, że na sztucznym jedwabiu octanowym nie można w dostatecznym stopniu utrwaląć związków zawierających chrom w wiązaniu zespolonym również i wówczas, gdy w celu zwiększenia zdolności pęcznienia włókien zmniejsza się zawartość związanego kwasu octowego aż do dolnej granicy rozpuszczalności w acetonie.

Ostatnio proponowano również traktowanie sztucznych włókien z organicznych pochodnych celulozy środkami, wpływającymi na napięcie powierzchniowe kąpeli i zawierającymi łańcuch z co najmniej dziesięciu atomów węgla, a następnie barwić barwnikami dającymi się

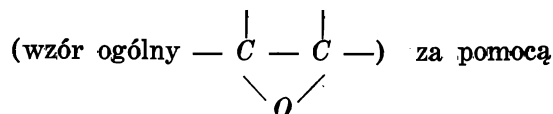
chromować. Chodzi przy tym jedynie o powierzchniowe wybarwienia zaprawowe. Ponieważ związki wpływające na napięcie powierzchniowe są związane tylko adsorpcyjnie, więc traktowanie przed barwieniem nie daje skutku trwałego na pranie, a więc uniemożliwia włączenie pośredniego traktowania pomiędzy zaprawianiem i barwieniem. Również i trwałość wybarwień pozostawia dużo do życzenia.

Stwierdzono, że różne wytwory, np. włókna, nici, przędzę, tkaniny, materiały dziane, sztuczne włosie, sztuczną skórę, szczecinę, błony lub taśmy z organicznych produktów w wysokim stopniu spolimeryzowanych, rozpuszczalnych lub pęczniejących w rozpuszczalnikach organicznych, zwłaszcza z pochodnych celulozy zawierających grupy zasadowe związane z produktami w wysokim stopniu spolimeryzowanymi, można wybarwiać lub drukować na trwałe odcienie przy zastosowaniu związków chromu zawierających chrom w anionie, zwłaszcza związków z chromem 6-ciowartościowym, za pomocą barwników chromujących się względnie barwników chromowo-zaprawowych. Najkorzystniejszymi okazały się przy tym takie wytwory, które nie posiadają budowy jednorodnej, a składają się z części o różnej zdolności pęcznienia i rozpuszczalności. Jest rzeczą wskazaną, aby składniki o największej zdolności pęcznienia zawierały dużo grup mocno zasadowych.

Zdolność wiązania barwników i związków chromu jest zależna od stopnia spęcznienia wytworów względnie od stopnia spęcznienia ich składników, posiadających zdolność pęcznienia podczas barwienia, jak również wstępnego lub dodatkowego traktowania materiału poddawanego farbowaniu za pomocą związków chromu. Gdy wytwory zawierają składniki o szczególnie dużych zdolnościach pęcznie-

nia, które jednak nie necessarily muszą same posiadać grupy zasadowe, główny składnik może wykazywać wyraźny charakter hydrofobowy. Skoro jednak ma się do czynienia z wytworem o składzie jednorodnym, wówczas niezbędna jest stosunkowo duża zdolność pęcznienia, aby zapewnić powinowactwo umożliwiające na ogół zastosowanie farbowania, połączonego z chromowaniem względnie stosowaniem zapraw chromowych. Jednakże na wytworach o stosunkowo małej zdolności pęcznienia można również uzyskiwać za pomocą wielu barwników dobre efekty, wystarczające w zupełności do licznych określonych celów, np. przy farbowaniu na odcienie standartowe. Dotyczy to zarówno wytworów o składzie jednorodnym, jak i wytworów składających się z dwóch lub wielu składników, w których dodatkowy składnik lub składniki nie posiadają wyraźnej zdolności pęcznienia, ponieważ nie mają niezbędnego do tego celu ciężaru cząsteczkowego albo zdolności rozpuszczania się w wodzie lub obu tych właściwości.

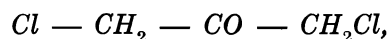
Najlepsze wyniki uzyskiwano dotychczas w przypadku, gdy grupy mocno zasadowe, ewentualnie zasadowe grupy czwartorzędowe, były wytwarzane w sformowanych wytworach i uwalniane lub wzmacniane względnie aktywowane całkowicie lub częściowo dopiero przez chemiczne traktowanie. Jako tego rodzaju traktowanie należy wymienić: aminowanie związków, zawierających atomy chlorowców, grupy estrowe kwasu siarkowego i kwasów sulfonowych, epoksy grupy



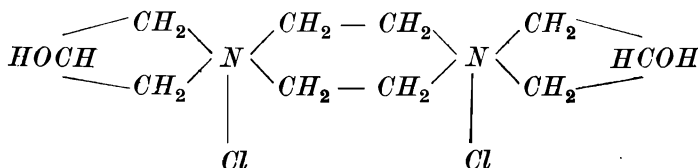
jedno- względnie wieloamin; przemianę składników z grupami bezwodnikowymi i imidowymi za pomocą wieloamin; działanie środków hydrolizujących na składni-

ki, do których przyłączone są reszty zasadowe z dającymi się łatwo odszczepiać przez hydrolizę grupami nieaktywującymi, np. resztami kwasów albo resztami związków karbonylowych; alkielowanie słabozasadowych lub niezasadowych grup do grup mocnozasadowych, np. alkiłowanie reszt pirydynowych, grup tiomocznikowych lub grup tioeterowych; wprowadzanie grup aminometylowych do składników z atomem wodoru przy azocie lub węglu; dodatkowe alkiłowanie grup już uprzednio mocno zasadowych za pomocą środków alkiłujących, takich jak chlo-

rowcoalkyle, tlenki alkylenowe, siarczki alkylenowe, iminy alkylenowe i mieszaniny tych ciał z produktami, które mogą wywierać wielorakie działanie, np. z epichlorohydryną, siarczkiem 1 - chloropropylenowym, dwutlenkiem 2,3 - butadienowym, 1,4 - dwuchlorobutenem - 2,3 o wzorze $Cl - CH_2 - CH = CH - CH_2Cl$, 1,3 - dwuchloroacetonem o wzorze

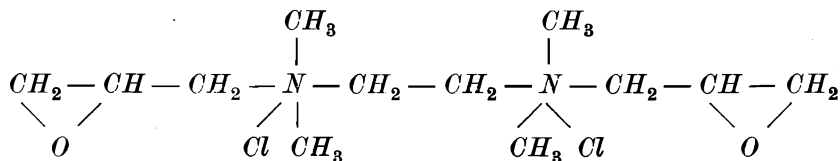


chlorkiem cztero - γ - chloro - β - oksypropyloamonowym, spirocykliczną czwartorzędową solą amonową o wzorze:



otrzymaną przez przegrupowanie N,N' - dwu - γ - chloro - β - oksypropylopiperazy, chlorkiem N,N' - dwu - 2,3 - epo-

ksypropylo - czterometylo - etylenoamonowym o wzorze:



otrzymywanym przez przemianę cztero-metyloetylenodwuaminy za pomocą epichlorohydryny, chlorku chloroacetylu, estru metylowego kwasu p - ω - chlorometylobenzenosulfonowego.

Jako substancje podstawowe wytworów podlegających farbowaniu według wynalazku należy w pierwszym rzędzie wymienić organiczne związki celulozy takie, jak octan celulozy, propionian celulozy, octano - maślan celulozy, octano - azotan celulozy, metyloceluloza, etyloceluloza, mrówczan metylocelulozy, octan metylocelulozy, metyloben-

zyloceluloza, następnie zaś syntetyczne produkty spolimeryzowane w wysokim stopniu, np. acetale alkoholu wielowinylowego, zwłaszcza wielowinyloformal, a zwłaszcza takie, które posiadają jeszcze wolne grupy wodorotlenowe, następnie produkty polimeryzacji zwykłej i mieszanej, zawierające jako składniki estry winylowe, winylohaloidki, estry kwasu akrylowego, estry kwasu metakrylowego, nityl kwasu akrylowego, ester kwasu maleinowego, eter winyloalkylowy.

Korzystne jest zwłaszcza współdziałanie składników zawierających grupy o

charakterze kwasowym, np. składniki z resztami kwasowymi wolnymi lub podstawionymi tak, jak np. sole, albo z resztami, które stają się kwaśne na skutek na-
głej hydrolizy, albo też składniki zawierające grupy, które stały się kwaśne na skutek dodatkowego traktowania, np. hydrolizy lub utleniania. Tego rodzaju kwaśne składniki są opisane np. w patencie nr 23 940. Jako przykłady można przytoczyć produkty polimeryzacji mieszanej otrzymane z bezwodników kwasów α - β - dwukarbonowych, zwłaszcza bezwodnika kwasu maleinowego, i związków winylowych takich, jak eter winylometylowy, octan winylu, chlorek winylu, estrokwasy spolimeryzowanych związków wodorotlenowych, np. estry lub etery celulozy, zawierające jeszcze grupy wodorotlenowe, otrzymane przez estryfikację za pomocą bezwodnika kwasu ftalowego lub bezwodnika kwasu maleinowego, albo produkty polimeryzacji mieszanej, otrzymane z kwasu akrylowego i związków winylowych.

Kwaśne grupy już same przez się posiadają pewną zdolność wiązania chromu 3-wartościowego w postaci kationu, jednakże zdolność tę można znacznie zwiększyć przez traktowanie materiałów włóknistych związkami, zawierającymi chrom w anionie, zwłaszcza zawierającymi chrom 6-wartościowy, w obecności grup aminowych. Zamiast 3-wartościowego chromu kationowego można jednocześnie stosować i inne kationowe związki metali, tworzące laki zaprawowe, albo związki, które z łatwością odszczepiają takie kationy, wskutek czego w pewnych przypadkach można zmieniać odcień wybarwienia.

Jako składniki zasadowe można wymienić np. następujące produkty pochodne żywic fenolowo - formaldehydowych z zasadowymi podstawnikami, np.

1) produkty działania równoważnych

ilości formaldehydu i amin, takich jak dwumetyloamina, dwuetyloamina, dwupropyloamina,

piperydyna, morfina, piperazyna, dwuetanoloamina, benzyloamina, na produkty kondensacji formaldehydu i fenolu, *m* - krezolu lub innych fenoli, otrzymane w obecności kwasu solnego;

2) produkty przemiany chlorowcoalkyloamin takich, jak β - chloro - dwuetyloamina, za pomocą rozpuszczalnych produktów kondensacji, otrzymywanych z fenoli i formaldehydu;

3) etery z podstawnikami zasadowymi, otrzymywane z alkoholowych wielooksy - związków, takie np., jakie powstają przy działaniu epichlorohydryną i po następującej potem przemianie za pomocą amin;

4) produkty kondensacji otrzymywane z estrów kwasu wieloakrylowego i wieloamin;

5) produkty przemiany estrów wieloglicydowych za pomocą zasad organicznych, np. produkt przemiany otrzymywany z benzenosulfonianu wieloglicydowego i dwuetyloaminy lub cykloheksyloaminy;

6) produkt przemiany wielokrotnie chlorowanych parafin za pomocą amin wielowartościowych;

7) produkty reakcji przyłączenia łańcucha, powstające z wielowartościowych środków alkylujących takich, jak dwuchlorohydryna lub epichlorohydryna albo dwutlenek butadienu, i amin pierwszorzędowych lub dwuamin, np. cykloheksyloaminy;

8) zasadowe tiomoczniki otrzymywane z alkylenowieloamin, np. z trójetylenczteroaminy i etylowego olejku gorczycowego;

9) zasadowe pochodne celulozy, np. acetylodwuetyloaminoetylocelulozę.

Jako produkty, które uzyskują we wnętrzu wytworu charakter mocno zasadowy wskutek dodatkowego traktowania,

np. aminowania, alkylowania, hydrolizy lub redukcji, można wymienić np.:

- 1) chlorooctan wielowinyłowy,
- 2) chlorooctan wieloglicydowy,
- 3) rozpuszczalne żywice fenolowo - formaldehydowe, podstawione resztą chloroacetylo - aminometylową,
- 4) etery γ - chloro - β - oksypropylo - we wielooksyzywiązków,
- 5) produkty polimeryzacji mieszanej, otrzymywane z bezwodnika kwasu maleinowego i związków winylowych,
- 6) estry celulozowe kwasu izo - nikotynowego,
- 7) wielotiomoczniki, otrzymywane z żywic wieloaminowych i alifatycznych olejków gorczycowych,
- 8) produkty polimeryzacji zwykłej i mieszanej, zawierające grupy karbonyl - amidowe, np. kwasy wieloamidokarbonyl - we, wytwarzane wewnątrz włókien przez działanie rozcieńczonego amoniaku na produkty polimeryzacji bezwodnika kwasu maleinowego,
- 9) rozpuszczalne związki nitrozowe, otrzymywane z żywic aminowych, posiadających drugorzędowe atomy azotu.

W celu rozwinięcia względnie wzmocnienia właściwości zasadowych traktuje się wytwory, zawierające produkty oznaczone cyframi 1 — 4, za pomocą związków aminujących, np. dwumetyloaminy, trójmetyloaminy, metyloetylenoiminy, pirydyny, etylenotiomocznika, *N* - dwumetylo - *N'* - cykloheksylotiomocznika; produkty oznaczone cyfrą 5 traktuje się za pomocą wieloamin takich, jak etylenodwuamina, 3 - piperydo - 1 - aminopropan, wytwory zaś z dodatkami, oznaczonymi cyframi 6 i 7, za pomocą środków alkylujących, np. jodku metylu, estru metylowego kwasu toluenosulfonowego albo chloru benzylu; wytwory z żywicami, oznaczone cyfrą 8, za pomocą formaldehydu i amin drugorzędowych, zwłaszcza dwumetyloaminy, i w końcu wytwory ze związ-

kami, oznaczonymi cyfrą 9, za pomocą kwaśnych środków redukcyjnych.

Dalsze materiały, które mogą być użyte przy sposobie według wynalazku, wymieniają patenty polskie nr 26 778, nr 27 695 oraz patenty francuskie nr nr 803 185 i 810 396.

Wytwory mogą być formowane w dowolny sposób, np. przez odparowywanie rozpuszczalnika albo strącanie względnie koagulowanie za pomocą organicznych kąpieli strącających lub roztworów soli. Stosując koagulację za pomocą środków strącających uzyskuje się na ogół strukturę stosunkowo „luźniejszą“, tak iż w ten sposób można bardzo ułatwić dostęp barwników i środków, służących do utrwalania ich, do wnętrza wytworów. Porowatość można również w znany sposób zwiększyć przez dodanie obojętnych materiałów takich, jak np. kwasy tłuszczowe, amidy kwasów tłuszczowych, mydła, gliceryny, sole higroskopijne, które można następnie ponownie usuwać z wytworów.

Skoro dodany materiał żywcowy, wywołujący powinowactwo, posiada stosunkowo mały ciężar cząsteczkowy, a wskutek tego nie posiada znaczniejszej zdolności pęcznienia, wówczas zdolność pobierania barwników względnie zdolność pęcznienia można spotęgować za pomocą takich reakcji, które zwiększają zdolność zwilżania względnie zdolność pęcznienia, a jednocześnie działają chemicznie, np. alkylująco, na grupy zasadowe lub też powodują wprowadzenie dodatkowych grup zasadowych. Tego rodzaju materiałami są np. tlenki alkylenowe i alkylenoiminy. Obydwa te produkty mogą powodować w wytworach o dużej cząsteczce, posiadających grupy dające się zmydlać, miejscowe zmydlenia z jednoczesnym podstawieniem, przy czym osadzone w wytworze substancje zasadowe o działaniu katalitycznym powodują umiejscowienie się reakcji.

Zmydlenie nie przebiegające warstwo-

znacznie polepsza trwałość wybarwień. Na przykład, sztuczny jedwab octanowy, który zawiera chlorooctan wielowinylowy, poddany na włóknach przemianie za pomocą pirydyny, albo produkt polimeryzacji bezwodnika kwasu maleinowego, poddany przemianie za pomocą wieloamin, można farbować razem z wełną na jednakowo głębokie odcienie o mniej więcej jednakowej trwałości na pranie i folowanie. Stanowi to znaczny postęp techniczny wobec znaczenia, jakie w obecnych czasach posiada farbowanie włókien mieszaných.

W niektórych przypadkach można jeszcze bardziej polepszyć trwałość na pranie przez to, że wybarwione włókna traktuje się jeszcze solami zasad, które tworzą niezdisocjowane grupy soli. Tego rodzaju związkami są guanidyna i pochodne guanidyny, np. dodecyloguanidyna, dodecyldwuguanidyna, *p* - tolylodwuguanidyna, aminy i czwartorzędowe pochodne chlorocowanych parafin o dłuższym łańcuchu węglowym, poddanych przemianie za pomocą amoniaku lub amin, żywice fenolowo-formaldehadowe z podstawionymi grupami aminometyłowymi i podobne. Stosowanie takich środków do dodatkowego traktowania jest zwłaszcza wówczas celowe, gdy grupy zasadowe, zapewniające powinowactwo do kwaśnych barwników, są związane z resztami, które się łatwo odszczepiają wskutek hydrolizy.

Przykład I. Sztuczny jedwab octanowy, wytworzony według patentu nr 26 778, zawierający 10% octanu chlorku wielowinylowego i potraktowany dodatkowo pirydyną, farbuje się w obecności takiej samej ilości wagowej wełny w kąpeli o stężeniu 1:30 za pomocą 3% barwnika „Säureanthracenbraun KE“ (Schultz Farbstofftabellen, 7 wydanie, tom uzupełniający, str. 124), 10% prażonej soli glauber-skiej i 4% 30%-owego kwasu octowego, przy czym temperaturę podnosi się do 95°.

Po upływie pół godziny dodaje się 2% kwasu mrówkowego, a po upływie dalszej pół godziny — 2% chromianu potasu. Następnie chromuje się jeszcze w ciągu pół godziny. Wybarwienia na wełnie i sztucznym jedwabiu są prawie jednakowo głębokie. Przy folowaniu w środowisku obojętnym w obecności niebarwionej wełny i niebarwionej bawełny według przepisów „Komisji badania trwałości“ (Echtheitskommission des Vereins Deutscher Chemiker 1935) obydwie wybarwione włókna wykazują jednakowo dobrą trwałość.

W podobny sposób można również użytkować wybarwienia za pomocą następujących barwników: „Säurealizarinflavin R“, „Metachromrot 5 G“, „Alizarinlichtgrau BBLW“, „Echtbeizenblau B“ (Schultz Farbstofftabellen, tom uzupełniający, str. 124, 112, 64, 90).

Przykład II. Sztuczny jedwab octanowy, który zawiera 10% octanu chlorku wielowinylowego, poddanego na włóknach przemianie za pomocą pirydyny, traktuje się najpierw 4% dwuchromianu potasu w ciągu $\frac{3}{4}$ godziny w temperaturze 30 — 50° w kąpeli o stężeniu 1:30, po czym rozwiesza się go w atmosferze dwutlenku siarki, w której następuje redukcja pobranego 6-ciowartościowego chromu do postaci 3-wartościowej przy jednoczesnej zmianie zabarwienia intensywnie żółtatego na szarozielone.

Materiał poddany w ten sposób wstępnemu zaprawianiu po krótkotrwałym wypłukaniu barwi się następnie w kąpeli o stężeniu 1:30 za pomocą 3% barwnika „Alizarinengelb GGW“ (Schultz, Farbstofftabellen, 7 wydanie, tom I, nr 55) w obecności 1% 30%-owego kwasu octowego w ciągu pół godziny, podwyższając temperaturę od 30 do 75°, a następnie utrzymuje w ciągu pół godziny w tej temperaturze. Potem dodaje się jeszcze 2% kwasu octowego i dalej farbuje w ciągu pół godziny w temperaturze 75°. Wybarwienie posia-

da doskonałą trwałość na wodę i bardzo dobrą trwałość na pranie.

Przykład III. Ten sam materiał, co w poprzednim przykładzie, barwi się w kąpeli o stężeniu 1:30 sposobem metachromowym w kąpeli zawierającej 10% krystalicznego siarczanu sodu, 3% zaprawy metachromowej, 1% preparatu ługów siarczynowych, znajdującego się w handlu pod nazwą „Protektol I Pulver“, i 3% barwnika „Alizarinengelb GGW“. Materiał traktuje się najpierw w ciągu 15 minut w temperaturze 30°, następnie podnosi w ciągu pół godziny temperaturę z 30° do 75° i farbuje w ciągu godziny, do końca w temperaturze 75°. Również i to wybarwienie posiada doskonałą trwałość na wodę i pranie.

Wybarwienie o podobnej trwałości otrzymuje się za pomocą barwnika „Alizarindirektgrün 5 G“ (Schultz, l. c. nr 1202).

Przykład IV. Tkaninę satynową z tego samego sztucznego jedwabiu octanowego, co w przykładzie I, chromuje się wstępnie w kąpeli o stężeniu 1:40 za pomocą 3% dwuchromianu potasu, 6% kwasu mlekowego o stężeniu 80% i 10% glukozy, a więc w obecności dostatecznej ilości środków redukcyjnych, najpierw w ciągu pół godziny w temperaturze 30 — 75°, a następnie jeszcze w ciągu godziny w temperaturze 75°. Redukcję doprowadza się następnie do końca przez traktowanie na zimno w kąpeli zawierającej 5% dwusiarczyny sodu i 5% glikokolu. Następnie dodaje się 4% barwnika „Coerulein S“ (Schultz, Farbstofftabellen, 7 wydanie, nr 899) i podwyższa temperaturę w ciągu 1½ godziny do 65 — 70°. Otrzymuje się oliwkowozielone wybarwienie o bardzo dobrej trwałości na pranie.

Przy wstępnym chromowaniu bez środków redukcyjnych wybarwienie wypada nieco słabsze. Korzystne jest dodawanie pod koniec do kąpeli farbującej nieco

kwasu mrówkowego. W nieobecności glikokolu kąpiel zostaje gorzej wyczerpana.

Przykład V. Tę samą tkaninę, co w przykładzie IV, traktuje się za pomocą 4% dwuchromianu potasu, 3% kwasu mlekowego, 1% stężonego kwasu siarkowego w kąpeli o stężeniu 1:40 najpierw w ciągu pół godziny w temperaturze 30 — 75°, a następnie jeszcze w ciągu godziny w temperaturze 75°. Bezpośrednio potem jeszcze zielonkawożółty materiał przeprowadza się przez zimną kąpiel zawierającą w litrze 3 g dwusiarczyny sodu i 10 g produktu hydrolizy kleju, otrzymanego przez rozszczepienie w środowisku zasadowym, następnie płucze się na zimno i farbuje w kąpeli o stężeniu 1:40 za pomocą 3% barwnika „Gallocyanin F“ (Schultz, Farbstofftabellen, 7 wydanie, tom I, nr 998) w temperaturze 40 — 75° w ciągu 1½ godziny. Otrzymuje się fioletowe wybarwienie.

W podobny sposób można farbować za pomocą barwnika „Coerulein S“ (Schultz, Farbstofftabellen, 7 wydanie, tom I, nr 899) i „Alizarinrot W“ (Schultz, Farbstofftabellen, 7 wydanie, tom I, nr 1141), przy czym w ostatnio podanym przypadku kąpiel zostaje wyczerpana całkowicie.

Przykład VI. Sztuczny jedwab octanowy, zawierający 7,5% ω-dwuetyloaminoetyloamidu kwasu wieloakrylowego, który się wytwarza przez obróbkę estru etylowego kwasu wieloakrylowego za pomocą αs-dwuetyloetylenodwuaminy (patent francuski nr 798 460), traktuje się w kąpeli o stężeniu 1:40 za pomocą 5% dwuchromianu potasu i 3 g kwasu octowego w litrze w ciągu ¾ godziny w temperaturze 40 — 50°. Materiał rozwiesza się następnie w celu zredukowania w komorze siarkowej, po czym farbuje go za pomocą 3% barwnika „Coerulein S“ i 3% kwasu octowego w ciągu 1½ godziny w temperaturze 30 — 70°, przy czym uzyskuje się pię-

kne i trwałe oliwkowozielone wybarwienie.

W taki sam sposób można farbować za pomocą barwnika „Alizarin W Plv.“. W tym przypadku otrzymuje się wybarwienie znacznie ciemniejsze, niż przy zastosowaniu materiału niechromowanego.

Za pomocą barwnika „Alizarinrot VA bläulich“ otrzymuje się w środowisku słabo zasadowym fioletowe wybarwienie, utrzymujące się również i po zakwaszeniu, podczas gdy przy stosowaniu materiału nie chromowanego następuje zmiana zabarwienia na czerwonożółte.

Przykład VII. Ten sam jedwab sztuczny, co w poprzednim przykładzie, ogrzewa się do temperatury 85° w zamkniętym naczyniu o pojemności 40 części objętościowych przy względnej wilgotności powietrza, wynoszącej 75%, w ciągu 12 godzin z 15% jodku metylu. Następnie farbuje się w kąpeli zawierającej 2% barwnika „Echtbeizenblau B“, 10% soli glauberskiej i 4% kwasu octowego, najpierw w ciągu $\frac{3}{4}$ godziny w temperaturze 40 — 85°, po czym dodaje się 1,5% kwasu mrówkowego, utrzymuje jeszcze w ciągu 40 minut w temperaturze 80 — 85°, a w końcu chromuje jeszcze w ciągu 30 minut w tej samej temperaturze za pomocą 1,5% dwuchromianu potasu.

Przykład VIII. Sztuczny jedwab octanowy, który zawiera 7,5% chlorooctanu wielowinylowego i 5% produktu polimeryzacji mieszanej, otrzymanego z 1 mola eteru winylometylowego i 1 mola bezwodnika kwasu maleinowego, poddaje się aminowaniu za pomocą pirydyny, użytej w ilości obliczonej w stosunku do zawartego chlorowca, w fazie parowej, a następnie według danych przykładu I farbuje się za pomocą 2,5% barwnika „Säureanthracenbraun KE“ i chromuje. Można również po uprzednim przeprowadzeniu redukcji farbować za pomocą barwnika „Alizarinengelb GGW“ tak, jak to podano w przykładzie

II. W obu przypadkach uzyskuje się wybarwienia o dobrej trwałości.

Przykład IX. Sztuczny jedwab octanowy z rozpuszczalnej w acetonie acetylocelulozy, który przed przedzeniem zawiera 7,5% chlorooctanu wielowinylowego i 5% produktu polimeryzacji mieszanej, otrzymanego z 1 mola eteru winylometylowego i mola bezwodnika kwasu maleinowego, i który został zaminowany przez dodatkowe traktowanie w ciągu jednej godziny za pomocą 2%-go roztworu 3 - dwumetyloamino - 1 - amino - propanu w trójchloroetylenie w temperaturze 20°, farbuje się za pomocą 4% barwnika „Säureanthracenrot 3 BL“ (Schultz, Farbstofftabellen, 7 wydanie, tom uzupełniający, str. 125) w obecności 10 g siarczanu sodu na litr i 4% kwasu mrówkowego w temperaturze 50 — 85°C. Po całkowitym wyczerpaniu kąpeli chromuje się jeszcze w temperaturze 85 — 90°C w ciągu $\frac{1}{2}$ godziny za pomocą roztworu zawierającego 1,3 g dwuchromianu potasu na litr. Uzyskane wybarwienie posiada doskonałą trwałość na pranie i folowanie.

Przykład X. Sztuczny jedwab octanowy z rozpuszczalnej w acetonie acetylocelulozy, który zawiera 7,5% chlorooctanu wielowinylowego i 5% produktu polimeryzacji mieszanej, otrzymanego z 1 mola octanu winylu i 1 mola eteru winylometylowego, i który bezpośrednio po wyprzędzeniu na sucho potraktowano, gdy zawierał on jeszcze rozpuszczalnik, za pomocą 3%-owego roztworu 3 - piperydo - 1 - propyloaminy w trójchloroetylenie w ciągu 2 godzin w 20°C, farbuje się w obecności 3% N - cykloheksylo - N' - dwumetylotiomocznika za pomocą 10% barwnika „Diamantschwarz PBB“ (Schultz, Farbstofftabellen, 7 wydanie, tom I, nr 234) w temperaturze 50 — 85°C dodając stopniowo 3% kwasu mrówkowego. Skoro kąpiel została praktycznie biorąc wyczerpana, dodaje się 3% dwuchromianu potasu i

chromuje jeszcze w ciągu pół godziny w temperaturze 85 — 90°. Wybarwienie pozostaje niezmienione nawet przy ostrym folowaniu w środowisku zasadowym; niebarwiona wełna i bawełna nie ulega przy tym zanieczyszczeniu.

Przykład XI. Sztuczny jedwab octanowy z rozpuszczalnej w acetonie acetylocelulozu, który zawiera 10% bezwodnikowego produktu polimeryzacji mieszanej, otrzymanego z 1 mola eteru winylometylowego i 1 mola bezwodnika kwasu maleinowego, i który bezpośrednio po opuszczeniu komory przedziałniczej poddaje się aminowaniu za pomocą wodnego 5%-owego roztworu etylenotrójaminy (zawartość azotu we włóknach 1 — 2%), traktuje się w zamkniętej komorze za pomocą 15% epichlorohydryny w stanie pary w ciągu 12 godzin w temperaturze 70° i przy 75% względnej wilgotności. Włókno, przygotowane w ten sposób, barwi się za pomocą 5% barwnika „Alizarindirektgrün G“ (Schultz, Farbstofftabellen, 7 wydanie, tom I, nr 1002) z dodatkiem kwasu mrówkowego w temperaturze 50 — 70°, a następnie chromuje w temperaturze 90 — 95°. Uzyskane wybarwienie jest bardzo trwałe na pranie i folowanie.

Przykład XII. Cienką błonę składającą się z 85 części acetylocelulozy i 15 części produktu polimeryzacji mieszanej, otrzymanego z 1 mola eteru winyloetylowego i 1 mola bezwodnika kwasu maleinowego, i poddaną amidowaniu przez zanurzenie na przeciąg $\frac{1}{4}$ godziny do 3%-owego roztworu 1 - α - dwumetyloamino - 3 - aminopropanu, farbuje się w temperaturze 50 — 70°C w kąpeli o stężeniu 1 : 100 za pomocą 2% barwnika „Chromoxanreinblau B“ (Schultz, Farbstofftabellen, 7 wydanie, tom uzupełniający, str. 82). Po znacznym wyczerpaniu kąpeli barwiącej dodaje się 2% kwasu mrówkowego i 0,8% dwuchromianu potasu, po czym przeprowadza się chromowanie w temperaturze

85 — 90°C. Trwale wybarwiona błona, pocięta na wąskie paseczki, znajduje zastosowanie jako materiał do wywoływania efektów w przemyśle włókienniczym, np. jako włókno do wyrobu kapeluszy.

Przykład XIII. Sztuczny jedwab octanowy z rozpuszczalnego w acetonie octanu celulozy (zawartość związanego kwasu octowego 54,5%), który zawiera 7,5% chlorooctanu wielowinyloвого i 5% produktu polimeryzacji mieszanej, otrzymanego z 1 mola eteru winylometylowego i 1 mola bezwodnika kwasu oleinowego, barwi się w obecności 5% N - dwumetylo - N - cykloheksylotiomocznika za pomocą 4% barwnika „Säureanthracenbraun KE“ w ciągu jednej godziny w temperaturze 40 — 80°C. Pod koniec barwienia dodaje się 2% kwasu mrówkowego, temperaturę podwyższa do 85°C i w końcu chromuje w tej temperaturze za pomocą 1,2% dwuchromianu potasu. Wybarwienie jest bardzo trwałe na pranie.

Przykład XIV. Sztuczny jedwab octanowy z rozpuszczalnego w acetonie octanu celulozy (zawartość związanego kwasu octowego 54,5%), zawierający pozostałe po przedzeniu 8% chlorooctanu wielowinyloвого i 7% N - dwumetylo - N - cykloheksylotiomocznika, przy czym tiomocznik ten zostaje wprowadzony do roztworu przedziałniczego bezpośrednio w miejscu przedzenia, farbuje się w kąpeli o stężeniu 1 : 30 za pomocą 8% barwnika „Diamantschwarz PBB“ w temperaturze 40 — 80°C w obecności 3% kwasu octowego i 15% krystalicznego siarczanu sodu. Pod koniec, w celu całkowitego wyczerpania kąpeli, dodaje się 2,5% kwasu mrówkowego, przy czym temperaturę podwyższa się do 85°C. Następnie w tej temperaturze chromuje się w ciągu $\frac{1}{2}$ godziny za pomocą 3% dwuchromianu potasu. Otrzymane czarne wybarwienie jest trwałe na pranie i folowanie w kąpeli zalkalizowanej sodą.

Przykład XV. Sztuczny jedwab octanowy, wytworzony suchym sposobem przędzenia z rozpuszczalnego w acetonie octanu celulozy w roztworze chlorku metylenu i alkoholu, zawierający 8% produktu przemiany, otrzymanego z technicznej czterochloroparafiny utwardzonej i nadmiaru etylenodwuaminy (patent francuski 709 626), i poddany dodatkowemu traktowaniu w ciągu 7 godzin w temperaturze 70°C i przy 45% względnej wilgotności powietrza w zamkniętej komorze (o pojemności 40 litrów na 1 kg sztucznego jedwabiu) za pomocą 10% etylenoiminy w postaci pary farbuje się za pomocą 8% barwnika „Diamantschwarz PBB“ w temperaturze 50 — 80°C w obecności 3% kwasu octowego. Po wyczerpaniu kąpieli dodaje się jeszcze 2% kwasu mrówkowego, podwyższa temperaturę do 85°C i chromuje za pomocą 3% dwuchromianu potasu. Uzyskane czarne wybarwienie jest bardzo trwałe.

Przykład XVI. Cienką błonę, wytworzoną z 80 części etylocelulozy o zawartości około 41,5% etoksylu, 10 części acetylocelulozy o zawartości 53,5% związanego kwasu octowego i 10 części spolimeryzowanej aminy, otrzymanej z benzenosulfowieloglicydu i cykloheksyloaminy, rozpuszczonych w chlorku metylenu i alkoholu, traktuje się najpierw za pomocą 15% epichlorohydryny w ciągu 10 godzin w temperaturze 70°C i przy 75% względnej wilgotności powietrza. Następnie farbuje się za pomocą 3% barwnika „Chromoxanreinblau B“ w obecności 2% kwasu octowego i chromuje w temperaturze 80 — 90°C. Uzyskuje się bardzo trwałe wybarwienie.

Przykład XVII. Sztuczny jedwab octanowy, który zawiera 15% produktu polimeryzacji mieszanej, otrzymanego z 1 mola eteru winylo - metylowego i 1 mola bezwodnika kwasu maleinowego, poddaje się w ciągu 3 godzin aminowaniu za po-

mocą 3%-owego roztworu β - dwuetyloaminoetyloaminy w trójchloroetylenie i traktuje się w temperaturze 30 — 50°C w wodnym roztworze 5% soli Reinecke'go (chromianu amonowo-czterorodano - dwuaminowego), procent soli obliczono w stosunku do wagi włókna. Bezpośrednio po tym farbuje się w obecności 2% kwasu octowego za pomocą 2% barwnika „Alizarinrot S“ (Schultz, Farbstofftabellen, 7 wydanie, tom I, nr 1145) w temperaturze 60 — 80°C. Wybarwienie jest trwałe na pranie. Trwałość tę można jeszcze nieco polepszyć przez dodatkowe traktowanie dwuchromianem potasu lub fluorkiem chromu.

Przykład XVIII. Grube włókna octanowe o pojedynczym mianie 25 denierów (tak zwane „Stichelhaar“), zawierające 5% produktu polimeryzacji mieszanej, otrzymanego z octanu winylo i bezwodnika kwasu maleinowego, oraz 7,5% estru benzenosulfonowego, otrzymanego z oksyetylowanego produktu kondensacji, wytworzonego w obecności kwasu solnego z 10 moli fenolu i 8 moli formaldehydu, i w celu zaminowania traktowane w ciągu 4 godzin w temperaturze 40°C 3%-owym roztworem 3 - piperydo - 1 - aminopropanu w trójchloroetylenie, farbuje się w kąpieli o stężeniu 1 : 30 w temperaturze 60 — 80°C za pomocą 3% barwnika „Chromoxancyanin R“ (Schultz, Farbstofftabellen, 7 wydanie, tom II, str. 59) w obecności 3% *N* - dwumetylo - *N'* - cykloheksyloitiomocznika, 2% kwasu octowego i 10% krystalicznego siarczanu sodu. Następnie dodaje się 2% kwasu mrówkowego, podwyższa temperaturę do 85°C i chromuje jeszcze w ciągu 1/2 godziny za pomocą 1% chromianu potasu. Otrzymany produkt (tak zwany „Stichelhaar“) znajduje zastosowanie przy wytwarzaniu efektów w artykułach folowanych.

Przykład XIX. Paseczki z etylocelulozy, zawierającej około 41% etoksylu, za-

wierające 10% chlorooctanu wieloglicydowego oraz 5% chlorooctanu wielowinyloвого i zaminowane przez rozwieszenie w parach pirydyny w temperaturze 80°, farbuje się za pomocą 1% barwnika „Chromoxanreinblau B” w temperaturze 60 — 70°C i bezpośrednio potem chromuje za pomocą 0,5% dwuchromianu potasu i 1,5% kwasu mrówkowego. Paseczki te, których wybarwienie jest bardzo trwałe na wodę, mogą być stosowane do wyrobu kapeluszy.

Przykład XX. Sztuczną słomę, wytworzoną z mieszaniny 90 części rozpuszczalnego w acetonie wielowinyloformalu i 10 części produktu polimeryzacji mieszannej, otrzymanego z octanu winylu i bezwodnika kwasu maleinowego, traktuje się w celu zaminowania w ciągu 2 godzin w temperaturze 20°C 3%-owym wodnym roztworem etylenodwuaminy, a następnie zaprawia 4% soli sodowej zespolonego kwasu chromowosulfosalicylowego w temperaturze 40 — 50°. Po zaprawieniu farbuje się w ciągu 1½ godziny w temperaturze 60 — 70°C za pomocą 1,5% barwnika „Chromoxanreinblau B”. Otrzymany materiał służy do tych samych celów, co i materiał otrzymany według przykładu XIX.

Przykład XXI. Sztuczne włosie, przędzone na mokro z rozpuszczonej w kwasie octowym i następnie z oksyetylowanej tlenkiem etylenu acetylcelulozy o początkowej zawartości 51% związanego kwasu octowego, zawierającej 10% produktu przemiany, otrzymanego z benzenosulfonianu wieloglicydowego i cykloheksyloaminy, poddaje się wstępnemu zaprawianiu w ciągu 1 godziny w temperaturze 60 — 70° za pomocą 4% soli Reinecke’go. Następnie materiał ten farbuje się w ciągu 1½ godziny w temperaturze 60 — 85°C za pomocą 1,5% barwnika „Chrombrillantviolett SB” (Schultz, Farbstofftabellen, 7 wydanie, tom uzupełniający, str. 81).

Przykład XXII. Acetylo - γ - dwuetyloamino - β - oksypropylocelulozę, otrzymaną przez acetylowanie bezwodnikiem kwasu octowego z γ - dwuetyloamino - β - oksypropylocelulozy, wytworzonej sposobem opisanym w patencie francuskim nr 797 082, przerabia się na błonę w roztworze kwasu octowego. Błone tę zaprawia się w ciągu około 1 godziny w temperaturze 45 — 55°C 3% soli Reinecke’go i bezpośrednio potem farbuje w ciągu 70 minut w temperaturze 60 — 70°C za pomocą 1,5% barwnika „Chromoxanreinblau B” w obecności 3% kwasu octowego, przewijając w tym celu błonę w jednym i drugim kierunku.

Przykład XXIII. Sztuczne włókna octanowe, wytworzone według patentu francuskiego nr 810 396, zawierające 8% rozpuszczalnego produktu kondensacji, otrzymanego w obecności kwasu solnego z 10 moli fenolu i 8 moli formaldehydu, jak również 2% produktu polimeryzacji mieszannej, otrzymanego z eteru winylometyloвого i bezwodnika kwasu maleinowego, potraktowane w ciągu 4 godzin w temperaturze 60°C w kąpieli o stężeniu 1 : 15 za pomocą 15% dwumetyloaminometanolu w roztworze wodnym farbuje się w temperaturze 60 — 75° za pomocą 2% barwnika „Säureanthracenbraun KE” z dodatkiem 10% soli glauberskiej i 3% 30%-owego kwasu octowego. Bezpośrednio potem chromuje się w temperaturze 85 — 90° za pomocą 0,6% dwuchromianu potasu i 1,5% kwasu mrówkowego. Uzyskuje się mocne wybarwienie o dobrej trwałości na pranie.

Przykład XXIV. Sztuczne włókna octanowe, zawierające 10% estru celulozowego kwasu izo-nikotynowego (otrzymanego sposobem według patentu angielskiego nr 347 451 lub patentu francuskiego nr 38 195, dodatkowego do patentu francuskiego nr 644 480), zalkylowane w temperaturze 70° w benzenie za pomocą 15%

siarczaniu dwumetylowego, farbuje się sposobem metachromowym w temperaturze 70 — 80°C za pomocą 2% barwnika „Alizarindirektgrün 5 G“. Uzyskane zielone zabarwienie odznacza się dużą trwałością na pranie.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób farbowania materiałów włóknistych, folii i podobnych wytworów z produktów w wysokim stopniu spolimerizowanych, rozpuszczalnych lub pęczniących w rozpuszczalnikach organicznych i zawierających grupy zasadowe, związane z resztami o dużej cząsteczce, znamienny tym, że na materiał poddawany farbowaniu działa się w dowolnej kolejności dającymi się chromować barwnikami i związkami chromowymi, zawierającymi chrom w anionie.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że materiały poddaje się uprzednio hydrolizie, redukcji, alkylowaniu lub aminowaniu w celu zwiększenia zdolności do pęcznienia i rozwinięcia ich charakteru zasadowego.

3. Sposób według zastrz. 1 — 2, znamienny tym, że farbowaniu poddaje się wytwory, składające się ze składników o rozmaitych zdolnościach pęcznienia, przy czym co najmniej jeden składnik zawiera reszty zasadowe.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tym, że stosuje się wytwory, którym nadano charakter zasadowy przez aminowanie spolimerizowanego związku wielochlorowcowego, posiadającego wymienny chlorowiec.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tym, że stosuje się wytwory, składające się z mieszaniny pochodnej celulozy i sztucznej żywicy, zawierającej jako składnik pochodną winylo - α - chlorowcoacylową, i poddane aminowaniu.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tym, że stosuje się wytwory, które obok grup zasadowych zawierają również grupy kwaśne.

7. Sposób według zastrz. 1 — 6, znamienny tym, że stosuje się wytwory, które zawierają produkty polimeryzacji mieszanej, wytworzone z bezwodnika kwasu maleinowego i związków winylowych, i były poddane dodatkowemu traktowaniu za pomocą wieloamin.

8. Sposób według zastrz. 1 — 7, znamienny tym, że związki chromu, zawierające chrom 6 - ciewartościowy, poddaje się redukcji na materiale przed farbowaniem.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.
Zastępca: inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.