

Warszawa, 8 lutego 1939 r.

URZĄD PATENTOWY

DO6 p 3158



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 27694.

Kl. 8 m, 1/03.

Aceta G. m. b. H.
(Berlin-Lichtenberg, Niemcy).

Sposób obróbki naturalnych lub sztucznych materiałów włóknistych.

Zgłoszono 28 stycznia 1936 r.

Udzielono 7 grudnia 1938 r.

Stwierdzono, że naturalne lub sztuczne materiały włókniste lub inne wytwory formowane, składające się całkowicie lub częściowo z substancji proteinowych, ich pochodnych lub produktów podstawienia, albo też z substancji nieproteinowych o wielkiej cząsteczce z dającymi się alkylować grupami zasadowymi, potraktowane środkami alkylującymi, które nie reagują z grupami karboksylowymi lub też reagują nie tylko z nimi, nabierają nowych własności bez zmiany ich pierwotnej postaci i budowy. Polepsza się zdolność pochłaniania, względnie utrwalania substancji z kwaśnymi grupami, ewentualnie związanymi z zasadami. Przez alkylowanie następuje podstawienie w grupach zasadowych lub stających się zasadowymi, np. w grupie siarcz-

ku metylu lub reszcie tiomocznika oraz w grupach kwaśnych. Zarówno alkylowanie w grupach zasadowych, jak i alkylowanie w grupach kwaśnych powoduje potęgowanie się właściwości zasadowych. Jeśli więc nawet w ciałach amfoterycznych grupy zasadowe nie są więcej zdolne do reakcji, to jednak przez alkylowanie grup kwaśnych może nastąpić pożądana zmiana powinowactwa.

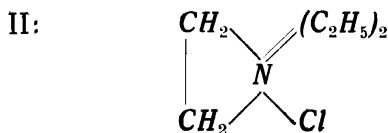
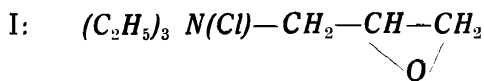
Do obróbki według wynalazku nadaje się wełna, wełna chromowana, wełna chlorowana, wełna potraktowana wstępnie zasadami, względnie solami reagującymi zasadowo, np. czteroboranem sodu, tiosiarczanem sodu, siarczynem sodu, rodankami, lub nadtlenkiem wodoru, następnie wełna poddana obróbce za pomocą olejów alkylo-

-gorczycowych, jedwab naturalny obciążony lub nieobciążony, jedwab sztuczny fibroinowy, kazeinowy, jedwab sztuczny animalizowany substancjami proteinowymi, włosie końskie, pióra, szczecina, futra, róg, utwardzone i nieutwardzone masy kazeinowe, folie żelatynowe, skóry zwierzęce niegarbowane i garbowane mineralnie lub roślinnie, formowane pochodne celulozy zawierające azot zasadowy w grupach eterowych, estrowych lub amidowych, np. produkty działania chlorowcoalkyloamin lub alkylenoimin na celulozę, i wreszcie sztuczne włókna z celulozy lub jedwab sztuczny z octanu celulozy, zawierające domieszane w postaci mieszaniny fizycznej sztuczne żywice zasadowe lub stające się zasadowymi skutkiem alkylowania. Jako przykład zasadowej żywicy sztucznej, która może być mieszana z acetylocelulozą służyć może ω -dwuetyloaminoetyloamid kwasu wieloakrylowego (patent francuski nr 789 460) oraz liczne produkty opisane w patencie polskim nr 23 940. Jako żywice sztuczne stające się zasadowymi można wymienić np. żywice sztuczne z grupami mocznikowymi, merkaptowymi lub grupami sulfidowymi. Pierwsze z nich przechodzą na skutek alkylowania haloidkami alkylów w etery izomocznikowe, oba pozostałe typy natomiast przechodzą w związki sulfonowe.

Do traktowania produktów według niniejszego sposobu można stosować środki alkylujące najrozmaitszego rodzaju. Można je podzielić na środki alkylujące typu estrowego, przy czym należy tu rozumieć zdolne do reakcji estry organiczne kwasów nieorganicznych lub organiczne produkty ich podstawienia, oraz na środki alkylujące addycyjne, które nie posiadają tego rodzaju grup estrowych zdolnych do reakcji. Należą tu przede wszystkim związki, które reagują przy jednoczesnym rozszczepieniu związków pierścieniowych lub przy pośrednim powstawaniu pierścienia. Następnie należy tu wymienić ciała, które posiadają

podwójne wiązania, ulegające z łatwością przyłączeniu do pierwszorzędowych grup aminowych, np. $\alpha - \beta$ nienasycone związki karbonylowe oraz ich pochodne.

Do wymienionej na ostatku szczególnie ważnej grupy środków alkylujących działających addycyjnie należą np. następujące związki: tlenek etylenu, tlenek propylenu, tlenek butylenu, tlenek cykloheksenu, epichlorohydryna, epifluorohydryna, epidwuchlorohydryna, glicyd, dwutlenek butadienu, tlenek fenoksypropenu, tlenek 1 - metylo - tio - 2,3 - propenu, kwasy glicydowe i ich sole, sole kwasu 1,2 - tlenopropylenu - 3 - sulfonowe, tlenek 1 - dwuetyloamino - 2,3 - propenu, tlenek 1 - piperydo - 2,3 - propenu, chlorek *N* - trójetylo - 2,3 - oksypropylo - 1 - amonu o wzór I, 1,2 - siarczek propylenu i jego jodometylan, siarczek 1 - chloro - 2,3 - propylenu, etylenoimina, *N* - butyloetylenoimina, chlorek dwuetyloetylenoamonomowy (wzór II), chlorek *NN'* - dwuetylenopiperazyny (wzór III), chlorek pięciometyleno - β - oksytrójmetryleno - amonomowy (Nimilowicz Mon. 15, 119) (wzór IV), chlorek metylo - (γ - chloro - β - oksypropylo) - β - oksytrójmetryleno - amonomowy, chlorek *NN'* - bis - β - oksytrójmetrylenopiperazyny (wzór V), produkt działania 2 cząsteczek wodorotlenku potasu na chlorek cykloheksylo - trój - (γ - chloro - β - oksypropylo) - amonu, dwuazometan, akroleina, jak również dowolne mieszaniny tego rodzaju ciał, np. chlorek etylo - β - chloroetylo - etyloamonomowy, chlorek etylobenzylenoamonomowy lub chlorek dwubenzyl - etylenoamonomowy i epichlorohydryna.



sowanie aparatów zamkniętych ze stałym krążeniem kąpieli, np. znanych aparatów farbiarskich, zwłaszcza wówczas, gdy środki stosowane do traktowania wykazują w temperaturze roboczej znacznie większe ciśnienie pary. Prosty sposób obróbki materiałów włókienniczych, mianowicie wełny, polega na tym, że materiał w postaci luźnej lub jako czesanka albo pasma układa się w kotle obrotowym po uprzednim zwilżeniu w taki sposób, że nie może się on już przesunąć, po czym dodaje się środka służącego do obróbki, naczynie zamyka i w odpowiedniej temperaturze nadaje mu zupełnie wolny ruch obrotowy.

Górna granica temperatury jest zależna tylko od wytrzymałości materiału poddanego obróbce. W przypadku produktów wrażliwych, np. wełny, korzystniej jest stosować temperatury średnie, np. 40 do 80°C. Tkaniny mogą być również nadrukowywane za pomocą zagęstnika zawierającego słabo lotny lub całkowicie nielotny tlenek alkylenu, sól kwasu glicydowego lub inny z wyżej wymienionych materiałów.

Specjalne katalizatory nie są na ogół niezbędne do przeprowadzania reakcji. Przy stosowaniu tlenków alkylenów i siarczków alkylenów szybkość przemiany wzrasta niekiedy, jeśli proces prowadzi się w obecności substancji zasadowych, np. trójetyloaminy, dwuetyloaniliny, pirydyny lub też w obecności innych znanych środków, przyspieszających reakcję z tlenkami alkylenów, np. w obecności octanu, chlorku lub fluorku sodu, chlorku wapnia, chlorku magnezu, nadchloranu magnezu, chlorku czterometyloamonowego. Można również z korzyścią stosować produkty wpływające na napięcie powierzchniowe, np. chlorek trójmetylododecyloamonowy. Do wywołania pomyślnego skutku wystarczają niewielkie ilości takich substancji, np. 1 do 5% trójetyloaminy (w stosunku do ilości traktowanego materiału). Materiał przerabiany można też z korzyścią traktować tlenkami al-

kylenów i ich pochodnymi w stanie słabo kwaśnym, względnie w środowisku słabo kwaśnym, np. w obecności kwasu octowego lub mrówkowego. Przy stosowaniu związków chlorowcowych reagujących powoli można przemianę przyspieszyć przez dodatek niewielkiej ilości jodku, np. jodku potasu lub jodku trójmetylododecyloamonowego. Razem ze zdolnymi do reakcji środkami alkylującymi typu estrowego można stosować obojętne lub zasadowe środki wiążące kwasy, względnie środki buforowe, np. dwuwęglan sodu, octan potasu, boraks, fosforan sodu, krzemian sodu, tlenek magnezu, węglan wapnia.

Na szybkość przebiegu reakcji wpływa również w znacznym stopniu stan spęcznienia materiału przerabianego. Z tego powodu w większości przypadków reakcję przyspiesza bardzo obecność wody, względnie pary wodnej; pewna zawartość wilgoci jest zwłaszcza bardzo ważna w przypadku obróbki włókien hydrofilowych, np. wełny, które traktuje się w możliwie niskiej temperaturze, aby ochronić przerabiany materiał. Zupełnie sucha zwykła wełna owcza reaguje w niższych temperaturach, np. w 40°C., bardzo nieznacznie, względnie bardzo wolno, nawet ze stosunkowo zdolnymi do reakcji środkami alkylującymi, np. z bromkiem etylu, wskutek czego np. w ciągu 2 — 3 godzin nie uzyskuje się praktycznie zadowalających wyników. Przy pracy w fazie gazowej, np. w przypadku przeróbki wełny, powietrze powinno zawierać od 50 do 100% względnej wilgotności. Obecność specjalnych środków powodujących pęcznienie lub też wstępne potraktowanie materiału poddawanego obróbce takimi środkami powoduje znaczny wzrost jego zdolności do reakcji. Jako środki nadające się do wywoływania pęcznienia materiałów proteinowych, np. wełny, należy wymienić np. formamid, acetamid, tiomocznik, fenol, rezorcynę, metanol, glikol, salicylany, krezolosulfoniany, rodanki. W każdym bądź

razie środki te należy stosować ostrożnie, ponieważ użyte w zbyt wielkich ilościach lub w nieodpowiednich warunkach roboczych mogą uszkodzić materiał traktowany. Do wytworów z celulozy i jej pochodnych można stosować często wymienione środki, a prócz tego znane już środki specjalne, np. alkohole do obróbki acetylocelulozy. Można również stosować utleniające lub redukujące środki bielące, jak również znane środki ochronne do włókien zwierzęcych, np. odpadkowe ługi siarczynowe, produkty kondensacji kwasu fenolsulfonowego i formaldehydu, następnie aldehyd oraz środki wydzielające te związki, przeciwutleniacze i inne tym podobne. Materiały poddawane obróbce mogą być wstępnie traktowane środkami, wywołującymi chemiczne zmiany. Na przykład, zdolność reakcyjna wełny względem tlenków alkylenowych i innych środków alkylujących wzrasta znacznie pod wpływem łagodnego chlorowania.

Materiały przerabiane można traktować nie tylko środkami w stanie gotowym, lecz również produktami wyjściowymi, z których powstają one dopiero drogą przegrupowania, kondensacji lub odszczepienia; w ten sposób działają one do pewnego stopnia in statu nascendi. Na przykład, tlenki alkylenowe powstają z chlorowcohydryn na ciepło w obecności wilgoci przez działanie tlenków metali lub wodorotlenków takich, jak tlenek magnezu lub wodorotlenek ołowiu. Z soli czwartorzędowych, posiadających przy azocie grupy γ - chloro - β - oksypropylowe, powstaje epichlorohydryna przez działanie środków zasadowych. Przy działaniu tlenku 1,2 - propylenu na materiały napawane roztworem tiomocznika powstaje najpierw siarczek 1,2 - propylenu. Przy cieplnym rozszczepianiu nietrwałych chlorowcoalkylanów lub soli iminoeterów uwalniają się chlorowcoalkyle. Do celów wyalazku można również wykorzystać zdolność łatwego rozszczepiania się czwar-

torzędowych soli wieloalkylenowieloaminyowych, np. produktów polimeryzacji otrzymywanych z chlorowcoalkyloamin.

Przy traktowaniu tlenkami alkylenowymi i ich pochodnymi korzystną jest rzeczą przeprowadzanie lub przynajmniej rozpoczynanie reakcji w środowisku słabo kwaśnym, np. w obecności kwasu octowego, mrówkowego, mlekowego lub szczawiowego. Stosowanie kwasów silnych, nie estryfikujących się tak łatwo tlenkami alkylenowymi, jak kwasy grupy chlorowcowodorowej, oleylometylotauryny, kwasu izobutylo-naftalenosulfonowego, jest na ogół tylko wówczas celowe, gdy bardzo energiczne działanie nie jest konieczne. Przy doborze warunków roboczych należy pamiętać, że w obecności umiarkowanych ilości silniejszych kwasów wełna znosi łatwiej wyższe temperatury i dłuższe okresy traktowania, niż w stanie obojętnym lub zasadowym.

Gdy reszty wprowadzane do materiałów przerabianych zawierają jeszcze łatwo reagujące grupy estrowe, np. chlorowiec w grupie chlorooksypropylowej, wówczas te wytwory można później, zwłaszcza jednocześnie z procesem farbowania lub drukowania, traktować środkami, które powodują zwiększenie powinowactwa do barwników w kierunku pożądanym. Jako środki zwiększające charakter zasadowy, należy wymienić aminy, zwłaszcza trzeciorzędowe, np. trójmetyloaminę, pirydynę, izochinolinę, następnie tiomocznik. Inne ciała nadające się do podstawiania są następujące: siarczyny, tiosiarczany, sole kwasów merkaptotłuszczowych lub merkaptosulfonowych, wodorosiarczki amin lub słabych zasad nieorganicznych.

Przez traktowanie środkami alkylującymi albo ich mieszaninami zwiększa się znacznie powinowactwo potraktowanych materiałów do kwaśnych barwników, o ile jednocześnie nie zostają wprowadzone grupy kwaśne. Rezultaty są zwłaszcza wyraźne na wełnie i innych włosach zwierzęcych.

Wskutek tego można wełnę potraktowaną według wynalazku w obecności niewytrzymałych na gotowanie włókien sztucznych, octanowych, farbować w niskich temperaturach (poniżej 85°C), nieszkodliwych dla włókien sztucznych, przy czym barwnik zostaje równie dobrze wykorzystany, a trwałość wyfarbowania nie ulega pogorszeniu. Przeciwnie, nawet za pomocą zwykłych barwników egalizujących uzyskuje się większą trwałość na pranie i wodę, niż w przypadku zwykłego farbowania wełny niepotraktowanej w gotującej się kąpieli. Następnie np. przy użyciu epichlorohydryny można przy farbowaniu znacznie zmniejszyć dodatek kwasu lub też nawet farbować w ogóle bez dodatku kwasu tak, iż w przypadku mieszanych tkanin z wełny i z wstępnie wyfarbowanego sztucznego jedwabiu octanowego barwniki octanowe dające niezbyt trwałe wyfarbowania ulegają w mniejszym stopniu uszkodzeniu, dzięki czemu uzyskuje się czystsze efekty dwubarwne.

Przy farbowaniu półwełny albo mieszanin wełny i włókien sztucznego przędzywa barwnikami kwaśnymi lub bezpośrednimi w obojętnej kąpieli z solą glauberską duże znaczenie posiada polepszenie zdolności ciągnięcia barwników.

Zwiększenie powinowactwa do barwników ma zwłaszcza wielkie znaczenie przy druku. W tym przypadku zwiększa się zwykle za pomocą chlorowania zdolność pochłaniania barwników przez włókna wełny, przy czym jednak może z łatwością nastąpić uszkodzenie włókien, a zwłaszcza szkodliwe zmniejszenie ich wytrzymałości na wilgoć. Traktowanie wełny epichlorohydryną, jak to opisano w przykładzie VI, powoduje znacznie większy wzrost powinowactwa, niż to ma miejsce przy łagodnym chlorowaniu. W przypadku, gdy chodzi o szczególnie mocne działanie, można wełnę uprzednio poddać chlorowaniu dodatkowo potraktować środkami według wynalazku.

Wzrostowi powinowactwa do środków kwaśnych odpowiada zmniejszenie się powinowactwa do substancji zasadowych, o ile razem ze środkami służącymi do traktowania nie wprowadzono jeszcze lub nie wytworzono kwaśnej reszty, jak to ma miejsce przy stosowaniu propylenotlenkosulfonianu sodu. Na wełnie potraktowanej np. epichlorohydryną lub na jedwabiu naturalnym otrzymuje się za pomocą barwników zasadowych takich, jak fiolet metylowy (Schultz, 7 wydanie, tom I, strona 327), znacznie słabsze wyfarbowania. Własności zasadowe wzrastają jeszcze bardziej, gdy przy tym samym stopniu podstawienia reagujący związek — np. chlorek *N* - dwuetylo - etylenoamonowy — zawiera jeszcze azot zasadowy. Natomiast przez traktowanie wełny propylenotlenkosulfonianem sodu zmniejsza się znacznie zdolność pochłaniania kwaśnych barwników, podczas gdy powinowactwo do ciał zasadowych wzrasta odpowiednio.

Różne cenne efekty można uzyskać przez wspólną przeróbkę potraktowanych i niepotraktowanych proteinowych materiałów włóknistych albo też materiałów włóknistych, które potraktowano bądź z niejednakową mocą, bądź środkami o działaniu przeciwnym. Na przykład, można otrzymywać mocne efekty o tym samym odcieniu, przy czym różnice głębokości odcienia można zmieniać przez dobór temperatury farbowania lub przez rodzaj i ilość dodawanego kwasu. Efekty dwubarwne można również uzyskiwać przez krycie lub wstępne wyfarbowanie barwnikami zasadowymi albo przez jednoczesne użycie kilku kwaśnych barwników o stosunkowo rozmaitej sile ciągnięcia na włókno potraktowane i niepotraktowane, względnie potraktowane środkami o działaniu przeciwnym. Na przykład, uzyskuje się nadzwyczaj silne różnice przy farbowaniu jednorodnymi barwnikami lub mieszaninami barwników, skoro się przerabia razem zwykłą wełnę oraz weł-

nę, którą po uprzednim chlorowaniu po-
traktowano epichlorohydryną. Sposób ten
nie ogranicza się, oczywiście, do traktowa-
nia wytworów jednorodnych. W opisany
sposób można również zmieniać własności
mieszanin włókien, np. mieszanych nitek ze
sztucznego jedwabiu octanowego i wełny,
mieszanej przędzy z włókien wiskozy i
wełny, mieszanych tkanin.

Sposób według wynalazku można też
stosować w połączeniu z procesem prania,
farbowania lub drukowania, albo też w po-
łączeniu z utrwalaniem innych środków
stosowanych do obróbki włókien, np. za-
praw. Na przykład, do past drukarskich
zawierających kwaśne barwniki dodaje się
łatwo reagujących środków alkylujących,
np. chlorowcoalkyloaminy, względnie wie-
lochlorowcoalkyloaminy, przy czym czas
parowania można przedłużyć w miarę po-
trzeby. Towar po nadrukowaniu i wysusze-
niu lub wyparowaniu pozostawia się przy
odpowiedniej wilgotności powietrza i w od-
powiedniej temperaturze jeszcze przez pe-
wien czas, aż proces alkylowania posunie
się dostatecznie daleko. Można również
tkaniny wełniane, sukna filcowe i inne gę-
ste wytwory płaszczyznowe napawać moc-
nymi roztworami barwników w zwykłej lub
nieco podwyższonej temperaturze, po czym
utrwała się przez przetrzymywanie ich w
stanie wilgotnym na ciepło w obecności
środka alkylującego, np. epichlorohydryny.
Środek alkylujący może się od razu znaj-
dować w kąpieli napawającej, o ile nie jest
on zbyt lotny. W ten sposób można otrzy-
mywać wyjątkowo równomierne i trwałe
wyfarbowania na gęstym materiale.

Szczególnie ważne jest dodatkowe trak-
towanie środkami alkylującymi lub dowol-
nymi ich połączeniami wytworów wyfarbo-
wanych barwnikami rozpuszczalnymi w
wodzie. Praktyczne przeprowadzenie takie-
go dodatkowego traktowania polega na
tym, że wyfarbowane materiały włókienni-
cze, futra, skóry lub tym podobne napawa

się roztworem środka alkylującego, po
czym pozostawia się je przy odpowiedniej
wilgotności powietrza i w odpowiedniej
temperaturze aż do całkowitego zakończe-
nia reakcji lub dostatecznie dalekiego jej
przebiegu. Jasną jest rzeczą, że również i
w tych przypadkach proces można przy-
śpieszyć lub skierować w określonym kie-
runku za pomocą dodatków powodujących
pęcznienie lub przyspieszających reakcję,
przez wstępne traktowanie, jak również
przez odpowiednie nastawienie wartości p_H .
Szczególnie korzystne jest stosowanie par
reagujących ciał, gdyż w ten sposób unika
się całkowicie niebezpieczeństwa „puszcza-
nia” wyfarbowania, np. w przypadku wie-
lobarwnych tkanin mieszanych lub artyku-
łów drukowanych. Środki ożywiające, znaj-
dujące się ewentualnie na materiale, pozos-
tają w tych warunkach nienaruszone, pod-
czas gdy przy traktowaniu wilgotnym czę-
ściowo spełzają lub też przesuwiają się na
sąsiednie miejsca.

W obu przypadkach należy w każdym
bądź razie pamiętać o tym, że niektóre
barwniki zmieniają odcień, co należy u-
względnić przy farbowaniu. Szczególnie ła-
two zmieniają barwę barwniki p - oksyazo-
we z wodorem grupy wodorotlenowej ła-
two ulegającym wymianie, np. barwnik
Orange I (Schultz, 7 wydanie, tom I, stro-
na 84), oraz barwniki z grupami aminowy-
mi zdolnymi do reakcji, zwłaszcza pierw-
szorzędowymi, np. Alizarinsaphirol. Zależ-
nie od rodzaju zmiany barwnika może wy-
stąpić zjawisko hypsochromowe lub bato-
chromowe. Zmianie zabarwienia można za-
pobiec przez odpowiednie nastawienie war-
tości p_H . Na ogół zmiany są tym silniejsze,
im bardziej odczyn staje się zasadowym.
W takich przypadkach należy reakcję z
tlenkami alkylenowymi przeprowadzać lub
co najmniej rozpoczynać w środowisku sła-
bo kwaśnym. W obecności mocnych kwa-
sów nie reagujących wcale lub słabo reagu-
jących z tlenkami alkylenowymi, np. kwa-

su siarkowego, wynik uzyskany np. za pomocą epichlorohydryny jest gorszy, przy czym przebieg reakcji pogarsza się nie tylko ilościowo, lecz i jakościowo.

Środki alkylujące o jednej grupie czynnej, np. tlenek propylenu, jodek etylu, bromek etylu, chlorek benzylu, ester metylowy kwasu chlorowcooctowego, chloroaceton, reagują słabiej z wełną i chemicznie podobnymi produktami naturalnymi lub sztucznymi i w łagodnych warunkach, np. w temperaturze od 50° do 60°C, nie polepszają wytrzymałości tak, jak środki alkylujące zawierające więcej niż jedną grupę czynną, np. epichlorohydryna, dwutlenek butadienu i inne. Natomiast uzyskuje się znaczne wzmoczenie efektu, jeżeli proste środki alkylujące typu estrowego połączy się z prostymi środkami alkylującymi typu tlenków alkylenowych i związków analogicznych, np. z równocząsteczkowymi mieszaninami tlenku 1,2 - propylenu i jodku etylu, estru metylowego kwasu chlorooctowego, chlorku benzylu lub chloroacetonu.

Ostateczna odporność wyfarbowania jest na ogół lepsza, gdy alkylowanie przeprowadza się po farbowaniu, ponieważ po działaniu środka alkylującego może nastąpić wędrowanie barwnika do miejsc o silniejszej zasadowości, względnie największego powinowactwa. Temu wędrowaniu barwników odpowiada niewielkie zmniejszenie się siły wyfarbowania, co można również zauważyć w przypadkach, w których chemiczna zmiana barwnika jest zupełnie wykluczona.

Dodatkowemu traktowaniu poddaje się zasadniczo wyfarbowania uzyskane za pomocą dowolnych barwników zawierających kwaśne grupy, a przede wszystkim za pomocą barwników do wełny i jedwabiu, a z nich zaś za pomocą tak zwanych barwników „egalizujących”, zwłaszcza cennych przedstawicieli tej klasy odpornych na działanie światła, np. produktów znajdujących się w handlu pod nazwą Anthra-

lanfarbstoffe (I. G.). Również materiały, na których jedynie z trudnością uzyskuje się równe wyfarbowania, można farbować zupełnie równomiernie barwnikami „egalizującymi” i dopiero następnie traktować dodatkowo epichlorohydryną w celu zwiększenia odporności na działanie wody i na pranie. Zmętnienie odcienia, które przy odpowiednim doborze barwnika jest niewielkie, nie ma żadnego znaczenia wobec znacznej zmiany odcienia koloru, występującej po schromowaniu w sposób zwykły.

Sposób według wynalazku może mieć również duże znaczenie przy wyfarbowaniach barwnikami bardziej odpornymi na działanie wody i na pranie, np. barwnikami znajdującymi się w handlu pod nazwą Supraminfarbstoffe (I. G.), Supranolfarbstoffe (I. G.) lub Palatinechtfarbstoffe (I. G.). Nawet przy stosowaniu barwników wymagających dodatkowego chromowania i barwników metachromowych uzyskuje się polepszenie.

Chociaż dodatkowe polepszanie wyfarbowań za pomocą środków alkylujących ma znaczenie w pierwszym rzędzie przy wyfarbowaniach barwnikami kwaśnymi, względnie barwnikami z grupami kwaśnymi, to jednak sposób ten można zastosować również do barwników zasadowych, przy czym jednak stosuje się środki, które wprowadzają ze sobą kwaśne grupy, np. wspomniany już 1,2 - propylenotlenko - 3 - sulfonian sodu. Materiały, które mają być dodatkowo potraktowane, mogą być wstępnie potraktowane przed farbowaniem lub podczas niego środkami alkylującymi, ewentualnie innego rodzaju. Na przykład, wełnę w surowym stanie, najlepiej odkwaszoną, poddaje się najpierw działaniu siarczku propylenu, po przerobieniu jej na materiały włókiennicze farbuje się barwnikami kwaśnymi, a w celu polepszenia odporności poddaje dodatkowemu traktowaniu, np. epichlorohydryną. Wytwory zmie-

nione przez alkiłowanie, zwłaszcza wełna i inne materiały keratynowe, wykazują następnie znacznie zwiększoną odporność chemiczną. W przypadku wełny zjawisko to występuje szczególnie wyraźnie wówczas, gdy do jej traktowania stosuje się zdolne do reakcji substancje z co najmniej dwiema grupami podlegającymi zmianie lub też substancje przechodzące w związki zawierające co najmniej jedną grupę zmienną, np. dwutlenek butadienu, siarczek 1,2 - propylenu, epichlorohydrynę, tlenek 1 - chloro - 2,3 - propylenu, chlorek czterochlorooksypropyloamonowy. Wełna potraktowana takimi lub podobnymi substancjami rozpuszcza się w zasadach znacznie wolniej tak, iż w ten sposób potraktowane materiały nadają się szczególnie dobrze do wyrobu takich artykułów, które mają być poddane zasadowemu procesowi farbowania, np. barwnikami siarkowymi, kadziowymi lub naftolami AS, lub też innemu zasadowemu traktowaniu uszlachetniającemu, np. zasadowemu praniu, merce-ryzacji lub kurczeniu.

Przy farbowaniu naftolami AS ważną jest również i ta okoliczność, że wełna potraktowana wstępnie tlenkami alkiylenowymi, np. epichlorohydryną, wykazuje w słabszym stopniu, niż materiał niepotraktowany, niepożądane zjawisko sprzęgania się wełny z solami dwuazonowymi. Dzięki temu uzyskuje się czystsze odcienie. Na przykład, na wełnie wstępnie potraktowanej epichlorohydryną i następnie wybielonej nadtlenkiem wodoru otrzymuje się za pomocą 2,3 - oksynaftoylaminobenzenu i soli dwuazonowej wytworzonej z barwnika Echtblau BB Base (Schultz, 7 wydanie, tom II, strona 91) dobry granat, podczas gdy na zwykłej wełnie uzyskuje się tylko zielonkawy kolor niebieskoszary.

Stwierdzono, że wiele z wyżej wymienionych środków alkiylujących, zwłaszcza tlenki alkiylenowe i alkiylenoiminy, względnie ich pochodne, jak również reagujące

analogicznie do nich chlorowcoalkyloaminy i wielochlorowcoalkyloaminy w taki sposób zmieniają produkty proteinowe, że ulegają one w znacznie mniejszym stopniu uszkodzeniom pod wpływem drobnoustrojów. W pewnych warunkach można uzyskać całkowite i trwałe uodpornienie ochronne. Bardzo dobre wyniki daje pod tym względem np. epichlorohydryna, która ma tę zaletę, że w stanie gazowym można ją stosować również do obróbki takich przedmiotów, których nie można traktować na mokro roztworami znanych środków ochronnych przeciw molom; jako takie przedmioty należy wymienić dywany, towary konfekcyjne, uniformy i inne podobne wyroby. Przedmioty, które są niszczone przez mole, np. meble wyściełane z wystaniem wełnianym lub włosianym, narzuty, poduszki, można w tak prosty sposób oczyszczać i chronić od moli.

Oprócz wymienionych tlenków alkiylenów lub alkiylenoimin, np. epichlorohydryny, epifluorohydryny, dwutlenku butadienu, butyloetylenoiminy, haloidków dwualkiyloetylenoamonowych i tym podobnych, można również stosować zdolne do reakcji heterocykлены, zawierające reszty wpływające na napięcie powierzchniowe, np. związki o łańcuchach węglowych z 8 — 14 atomów węgla oraz związki zawierające grupy zasadowe, powodujące rozpuszczalność w wodzie, np. pochodne tlenków propenowych kwasów chlorowcotleno - trójfenylometanosulfonowych.

Wszystkie powyżej opisane dodatkowe operacje, np. dodawanie środków powodujących pęcznienie, katalizatorów, środków bielących oraz środków chroniących włókna, można stosować według wynalazku i wówczas, gdy chodzi tylko o zabezpieczenie gotowych produktów przed szkodnikami. W przypadku produktów wrażliwych praca w fazie gazowej przy dużej wilgotności powietrza wymaga ostrożności. Należy unikać skraplania się wilgoci przy o-

chłodzeniu; w tym celu korzystne jest wywieranie wilgotnego powietrza przed otwarciem komory powietrzem ciepłym i suchym lub co najmniej należy przez zastosowanie próżni usunąć większą część wilgotnego powietrza.

Przykład I. Wełnę zefirową traktuje się w ciągu 8 godzin w 40°C jednoprocentowym roztworem tlenu propylenu w wodzie, przy czym stosunek kąpieli wynosi 1 : 40. Wełna zewnętrznie nie ulega zupełnie zmianie i zaledwie bardzo lekko żółknie. W tym stanie, zwłaszcza w obojętnej lub słabo kwaśnej kąpieli farbiarskiej, posiada ona znacznie większe powinowactwo do kwaśnych barwników, np. do barwnika Alizarindirektblau A (Schultz, 7 wydanie, tom uzupełniający, strona 62), niż próbka porównawcza potraktowana w podobny sposób wyłącznie wodą. Jeżeli do roztworu tlenu propylenu dodać jeszcze 2% trójetyloaminy (w stosunku do ilości wełny), wówczas uzyskuje się jeszcze głębsze wyfarbowanie.

Przykład II. Zwilżoną wełnę zefirową ogrzewa się do 50°C w ciągu 8 godzin w parach tlenu propylenu (25% wagi wełny) w zamkniętym naczyniu pojemności 100 części objętościowych (w stosunku do 1 części wagowej wełny). Wełna oksypropylowana zachowuje się względem barwników ciągnących obojętnie podobnie, jak wełna potraktowana w sposób opisany w przykładzie I. W podobny sposób można uszlachetniać zwoje przędzy, np. szpule z wełnianą przędzą kędzierzawioną. Wytrzymałość przędzy w stanie suchym i mokrym po traktowaniu nie zmieniła się. Przy wspólnej przeróbce przędzy kędzierzawionej niepotraktowanej i potraktowanej można uzyskiwać jednocześnie kurczenie i efekty o podobnych odcieniach („Ton-in-Ton“).

Przykład III. Przędzę mieszaną, składającą się z 50% wełny i 50% włókien wiskozowych, pozostawia się w ciągu 16 go-

dzin w temperaturze 40°C w powietrzu zawierającym tlenek propylenu. Potraktowana w ten sposób przędza, farbowana 1% barwnika Pegubraun (Schultz, 7 wydanie, tom II, strona 173), daje już w temperaturze 50 — 85°C znacznie mocniejsze i równomierniejsze wyfarbowania, niż przędza niepotraktowana.

Przykład IV. Naturalny jedwab nieobciążony ogrzewa się do temperatury 50°C w ciągu 14 godzin w zamkniętej komorze o pojemności 160 części objętościowych z 20% tlenu etylenu przy 92% względnej wilgotności powietrza. Jedwab potraktowany w ten sposób, zewnętrznie niezmienny, wykazuje znacznie zwiększone powinowactwo do kwaśnych barwników takich, jak Eosin S (Schultz, 7 wydanie, tom I, strona 375), Azowollblau (Schultz, 7 wydanie, tom I, strona 55), Alizarindirektblau A (patrz wyżej), Amidonaphtholrot BB (Schultz, 7 wydanie, tom I, strona 58). Wyfarbowania te są znacznie odporniejsze na działanie wody. Zewnętrznie jedwab nie ulega zmianie. Wytrzymałość na zerwanie nieznacznie się zmniejsza, natomiast wydłużenie graniczne odpowiednio wzrasta.

Przykład V. Tkaninę wełnianą napawa się 10% -owym roztworem glicydu w wodzie i odwirowuje. Materiał potraktowany w ten sposób nie zmienia się zewnętrznie po ogrzewaniu do temperatury 50°C w ciągu 9 godzin, natomiast wykazuje powiększoną zdolność pochłaniania licznych kwaśnych barwników, np. Alizarindirektblau A (patrz wyżej).

Przykład VI. Przędzę wełnianą zwilża się dokładnie wodą zawierającą 1% jodku dodecylotrójmetyloamonowego, dokładnie odwirowuje i rozwiesza w temperaturze 50°C na przeciąg 12 godzin w komorze zawierającej 20% epichlorohydryny (na wagę wełny). 100 części objętościowych komory przypada na 1 część wełny. Powinowactwo wełny potraktowanej epi-

chlorohydryną do barwników lub składników barwników z grupami kwaśnymi, np. Alizarindirektblau A (patrz wyżej), Thiazinrot (Schultz, 7 wydanie, tom I, strona 121) lub Indigosolgrün JBA (Schultz, 7 wydanie, tom uzupełniający, strona 109), znacznie wzrasta. Podobny, choć nie tak wyraźny wynik uzyskuje się, gdy suchą wełnę traktuje się w podobny sposób mieszaniną powietrza i epichlorohydryny przy 75% względnej wilgotności powietrza. Należy przyjąć, że po pochłonięciu grup chlo-rooksypropylowych występują dalsze wtórne przemiany wzmagające wynik. Trudno określić, czy i jakie inne grupy obok grup aminowych ulegają jeszcze zmianie. Skoro wełna jest już dostatecznie podstawiona, wówczas reakcja grup aminowych jest jeszcze słabo dodatnia lub w ogóle ustaje. Na przykład, wełna potraktowana epichlorohydryną w fazie gazowej aż do przyrostu około 11% wagi nie wykazuje już po krótkim gotowaniu w przeciwieństwie do materiału wyjściowego reakcji chinhydronowej. Wełna ta posiada zwiększoną odporność na działanie promieni ultrafioletowych nawet po uprzednim wybieleniu nadtlenkiem wodoru. Dla tego też efekt bielenia jest stosunkowo trwały. Zwykła wełna już po dość krótkim naświetleniu wykazuje wyraźnie silniejszą reakcję na siarkę niezwiązaną. Wyfarbowania barwnikami kwaśnymi, np. Amidonaphtolrot BB (patrz wyżej), uzyskane w obecności kwasu siarkowego na uprzednio potraktowanych włóknach, są następnie znacznie odporniejsze na działanie wody i na pranie, niż tegoż rodzaju wyfarbowania na zwykłej wełnie. Należy następnie zaznaczyć, że potraktowana przędza wełniana znacznie mniej się kurczy, wskutek czego nadaje się ona np. do wytwarzania listw w suknach wełnianych. Unika się tedy przy folowaniu niebezpieczeństwa szybszego lub mocniejszego sfolowania tych listw, niż samego materiału.

Przykład VII. 10 kg luźnej wełny, dobrze przemytej i kondycjonowanej przy 95% względnej wilgotności powietrza w temperaturze pokojowej w partiach jednokilogramowych ubija się w luźną warstwę i układa w naczyniu o pojemności 100 litrów. Następnie dodaje się 1 kg epichlorohydryny, zamyka naczynie i obraca je bardzo wolno początkowo w ciągu 6 godzin w temperaturze pokojowej, a następnie w ciągu 10 godzin w temperaturze 55°C. Wełnę przerabia się następnie w zwykły sposób na czesankę.

Przykład VIII. 1 część wagową tkaniny odpornej na działanie kwasów, wytworzonej z nitek mieszanych, składających się z 70 części wełny i 30 części sztucznych włókien z chlorku wielowinylowego, traktuje się w temperaturze 50°C w ciągu 14 godzin 15% epichlorohydryny w stanie pary w 100 częściach objętościowych powietrza przy 92% względnej wilgotności powietrza. Tkaninę można następnie farbować barwnikami ciągnącymi na wełnę w temperaturze 60 — 75°C nie uszkadzając przy tym włókien sztucznej żywicy wrażliwych na ciepło.

Przykład IX. Mieszaninę włókien składającą się z $\frac{2}{3}$ części błyszczącego jedwabiu octanowego i $\frac{1}{3}$ części wełny traktuje się w temperaturze 20° — 50°C drobną emulsją stopionej oleiny zawierającą 50% epichlorohydryny. Masę włóknistą, uwolnioną przez odcisnięcie od nadmiaru, lecz zawierającą jeszcze 10% oleiny, ogrzewa się od 40° do 60°C w ciągu 12 godzin w naczyniu zamkniętym, po czym materiał ten przerabia się dalej w zwykły sposób. Otrzymuje się przędzę, na której pomimo niewielkiej zawartości wełny po wyfarbowaniu kwaśnymi barwnikami w stosunkowo niskiej temperaturze, nie powodującej naruszenia jedwabiu octanowego, i przy dobrym wykorzystaniu barwnika uzyskuje się mocne efekty melanżowe.

Przędza taka posiada niewielką zdol-

ność kurczenia się i nadaje się zwłaszcza do wyrobów dzianych.

Przykład X. Wełnę napawa się 5%-owym roztworem octanu tlenu piperydylopropenowego, po czym odwirowuje i ogrzewa do temperatury 40°C w ciągu 16 godzin. Powinowactwo do barwników wełny potraktowanej w ten sposób wzrasta znacznie. Jeszcze lepszy wynik uzyskuje się przez zastosowanie wolnej zasady, jednak mocno zasadowy odczyn jest na ogół niepożądany. Zamiast octanu można również stosować produkt przyłączenia siarczanu dwumetylu do tlenu piperydylopropenowego.

Przykład XI. Wełnę traktuje się w temperaturze 40° — 50°C 3%-owym roztworem octanu tlenu 1 - N - perhydrokarbazolylo - 2,3 - propenowego, a następnie ogrzewa do temperatury 60° — 65°C w ciągu 16 godzin. Powinowactwo do kwaśnych barwników wzrasta.

Przykład XII. Przędzę zefirową napawa się w temperaturze 50°C 3%-owym roztworem metylosiarczanu tlenu 1 - dodecyloamino - 2,3 - propenowego, zawierającym w litrze 5 g jodku dodecylotrójmetyloamonowego, i po odwirowaniu ogrzewa do temperatury 50°C w ciągu 16 godzin. Wyfarbowania barwnikami kwaśnymi, zwłaszcza przy farbowaniu w środowisku obojętnym, są o wiele głębsze. Jednocześnie uzyskuje się zmiękczenie wełny odporne na pranie.

Przykład XIII. 1 kg wełny napawa się 15%-owym roztworem tiomocznika, odwirowuje i następnie traktuje w temperaturze 50°C 25% tlenu propylenu w naczyniu o pojemności 100 litrów w ciągu 14 godzin przy 75% względnej wilgotności powietrza. Alkylowaną wełnę gruntuje się następnie w 30°C w ciągu ¾ godziny zawieszoną 2,3 - oksynaftoylo - 1 - aminobenzenu (Naphtol AS) o odczynie zasadowym (roztwór I), następnie odwirowuje i nie płuczac wywołuje w temperaturze pokojo-

wej w ciągu ¾ godziny roztworem soli dwuazonowej, otrzymanej z barwnika Echtblau BB Base (patrz dalej) (Roztwór II). Otrzymuje się granat o odcieniu czerwonym, podczas gdy na wełnie niepotraktowanej powstaje jedynie brudny i słabszy zielonawy błękit.

Roztwór I. Na 100 części wełny stosuje się 1 część barwnika Naphtol AS, rozpuszczonego w 2 częściach objętościowych alkoholu, 0,5 części objętościowych ługu sodowego mocy 34°Bé i 1 części objętościowej wody. Roztwór ten wlewa się do kąpielii zawierającej w 850 częściach objętościowych wody o temperaturze 35°C 12 części objętościowych 50%-owego oleju tureckiego i 8 części objętościowych ługu sodowego mocy 34°Bé. Przez ostrożne stopniowe dodawanie 300 części objętościowych 20%-owego roztworu chlorku sodu zwiększa się zdolność ciągnięcia barwnika na wełnę.

Roztwór II. Na 100 części wełny stosuje się 5,4 części barwnika Echtblau BB Base, który dwuazuje się za pomocą 6,2 cm³ kwasu solnego mocy 20° Bé i 1,4 części azotynu sodu. Następnie rozcieńcza się do 2 000 części objętościowych wodą zawierającą 4 części octanu sodu.

Przykład XIV. Niefarbowaną przędzę wełnianą ogrzewa się w naczyniu zamkniętym w ciągu 14 godzin do temperatury 55°C z 20% siarczku 1,2 - propylenu przy 75% względnej wilgotności powietrza. Materiał zewnętrznie niezmienny wykazuje znacznie zwiększoną odporność na działanie zasad. Jeżeli wełna przed traktowaniem została nasycona 0,2%-owym roztworem boraksu i odwirowana, wówczas badanie szybkości rozpuszczania w n/2 ługu w temperaturze 95°C wykazuje jeszcze większą jej odporność na działanie zasad.

Przykład XV. Materiał wełniany ogrzewa się z oddzielnie odparowywaną mieszaniną 10% epichlorohydryny i 10% siarczku propylenu w naczyniu zamknię-

tym o pojemności 50 części objętościowych w ciągu 12 godzin do temperatury 50° — 55°C przy 75% względnej wilgotności powietrza. Wełna potraktowana w ten sposób wykazuje znaczny wzrost powinowactwa do barwników kwaśnych.

Przykład XVI. Przędzę wełnianą traktuje się w ciągu 20 minut w temperaturze pokojowej 10%-owym roztworem 1,2 - propylenotleno - 3 - sulfonianu sodu, świeżo przygotowanego z γ - chloro - β - oksypropano - α - sulfonianu sodu i równocześnie ilości wodorotlenku potasu, po czym przędzę odwirowuje się i ogrzewa w ciągu 12 godzin do temperatury 50°C. Skutkiem obecności grupy sulfonowej zmniejsza się powinowactwo do barwników kwaśnych, natomiast bardzo wzrasta powinowactwo do barwników zasadowych, np. do fioletu metylowego. Wełna potraktowana w powyższy sposób wykazuje wzmoczoną łatwość zwilżania się i daje się farbować w stosunkowo niskich temperaturach na bardzo głębokie odcienie.

To zachowanie się wełny wykazuje, że przy jej traktowaniu sposobem według wynalazku następuje chemiczna zmiana skutkiem podstawienia, a nie skutkiem ewentualnej zmiany fizycznej powierzchni.

Podobne, chociaż słabsze działanie uzyskuje się przez zastąpienie propylenotlenosulfonianu sodowego solą potasową kwasu glicydowego.

Przykład XVII. Nieobciążony oczyszczony jedwab naturalny traktuje się w ten sam sposób, jak wełnę w przykładzie XVI. Pod względem farbiarskim uzyskuje się ten sam wynik. Powinowactwo do barwników kwaśnych zostaje zmniejszone, natomiast znacznie wzrasta ono względem barwników zasadowych.

Przykład XVIII. Materiał na suknie damskie, wykonany z mieszanego przędziwa, składającego się z 50% wełny i 50% zwykłej wiskozy, nasycy się w temperaturze pokojowej 10%-owym roztworem soli

amonowej o wzorze IV, otrzymanej przez przegrupowanie chlorooksypropylopiperydy, po czym po upływie 20 minut odciśka się i przetrzymuje w ciągu 16 godzin w temperaturze 50°C. Powinowactwo materiału, zwłaszcza jego składnika wełnianego, do barwników z grupami kwaśnymi, np. do barwnika Alizarindirektblau A (patrz wyżej), Orange II (Schultz, 7 wydanie, tom I, strona 86), Thiazinrot R (patrz wyżej) i Pegubraun (patrz wyżej) znacznie wzrasta.

Składniki przędzy można farbować już w stosunkowo niższych temperaturach, co chroni w znacznym stopniu wyroby włókiennicze.

Taki sam skutek uzyskuje się, gdy zamiast pochodnej piperydy stосуje się czwartorzędową sól amonową o wzorze II, otrzymywaną z β - chlorodwuetuloaminy przez wewnątrzcząsteczkowe alkielowanie.

Przykład XIX. Opilki rogowe ogrzewa się z 10%-owym wodnym roztworem tlenu propylenu do 60°C w naczyniu zamkniętym w ciągu 10 godzin. Przemyte wodą i wysuszone opilki farbuje się za pomocą barwnika Alizarindirektblau A (patrz wyżej) głębiej od opilek rogowych ogrzewanych w taki sam sposób wyłącznie z wodą.

Przykład XX. Skórę garbowaną alunem rozwiesza się w wilgotnym stanie na przeciąg 8 godzin w temperaturze 50°C w powietrzu zawierającym tlenek etylenu. Potraktowana skóra farbuje się barwnikami kwaśnymi głębiej, niż skóra niepotraktowana.

Przykład XXI. Płyty prasowane z utwardzonej kazeiny umieszcza się na przeciąg 10 godzin w 10%-owym roztworze wodnym tlenu propylenu w 30°C. Potraktowane w ten sposób przedmioty, nawet po dokładnym wymyciu wodą, farbuje się barwnikami kwaśnymi znacznie głębiej, niż płyty włożone do wody w temperaturze 30°C na taki sam okres czasu.

Przykład XXII. Wełnę nasycą się w temperaturze pokojowej roztworem zapobiegającym utlenianiu, zawierającym 3% mannitu i 1% siarczynu sodu, po czym odwirowuje się i traktuje bez dostępu powietrza 15% siarczku propylenu w ciągu 14 godzin w temperaturze 50°C przy 75% względnej wilgotności powietrza. Po usunięciu nadmiaru siarczku propylenu traktuje się dodatkowo 10% jodku metylu, przy czym prawdopodobnie tworzą się grupy sulfonowe. Potraktowana w ten sposób wełna wykazuje duże powinowactwo do barwników kwaśnych.

Przykład XXIII. 1,7 części wełny ogrzewa się parami bromku etylu w ilości 0,5 części w ciągu 14 godzin w temperaturze 80°C w 1 000 częściach objętościowych powietrza przy 75% względnej wilgotności powietrza. Wełna, która zewnętrznie uległa nieznacznej zmianie, ciągnie z kąpeli obojętnej barwnik Alizarindirektblau A (patrz wyżej) lub Orange II (patrzy wyżej) (każdego po 2%) znacznie silniej, niż niepotraktowana wełna z takiej samej kąpeli farbiarskiej. Wyfarbowania te są bardziej odporne na pranie od wyfarbowań o tej samej głębokości, uzyskanych na wełnie niepotraktowanej. Takie same różnice pod względem farbiarskim uzyskuje się w przypadku, gdy wełna przed farbowaniem została potraktowana mydłem.

Przykład XXIV. Wełnę wyfarbowaną za pomocą 2% barwnika Orange II (patrz wyżej) traktuje się parami jodku etylu w ciągu 16 godzin w temperaturze 50°C przy 75% względnej wilgotności powietrza. Odporność tego wyfarbowania na pranie jest znacznie większa, niż zwykle. W podobny sposób można polepszyć odporność na pranie 2%-owego wyfarbowania barwnika Azofuchsin G (Schultz, 7 wydanie, tom I, strona 87) na wełnie.

Przykład XXV. Wełnę ogrzewa się przy 75% względnej wilgotności powietrza z 20% chlorku benzylu (w stosunku

do wagi wełny) w ciągu 16 godzin do temperatury 80°C. Potraktowane pasmo jest jeszcze czysto białe. Przy farbowaniu barwnik Alizarindirektblau A (patrz wyżej) ciągnie bardzo silnie na potraktowany materiał już w temperaturze 60°C. Pośrednie traktowanie amoniakiem daje również prawie takie same względne różnice.

Przykład XXVI. Wełnę nasycą się obojętnym 10%-owym roztworem chlorobenzylsulfonianu sodu z dodatkiem 1/10 mola jodku potasu (w stosunku do ilości soli kwasu benzylochlorosulfonowego), po czym odwirowuje się ją i ogrzewa w ciągu 16 godzin w temperaturze 70°C przy 92% względnej wilgotności powietrza. Barwniki zasadowe, np. fiolet metylowy (patrz wyżej), utrwala się w obecności octanu sodu znacznie mocniej, niż na wełnie niepotraktowanej.

Przykład XXVII. Wełnę napawa się n/5-ym roztworem chlorku czterochloro-oksypropyloamonowego i po odwirowaniu ogrzewa w ciągu 16 godzin w temperaturze 80°C. Potraktowana wełna po dokładnym wymyciu wodą farbuje się barwnikiem Alizarindirektblau A (patrz wyżej) znacznie silniej od materiału niepotraktowanego.

Przykład XXVIII. 10 części przędzy zefirowej przeprowadza się w ciągu 1 godziny w temperaturze 65°C i w ciągu 1 godziny w temperaturze 75°C przez wodną zawiesinę 5 części kredy szlamowanej i 5 części estru metylowego kwasu toluenosulfonowego (obydwa te związki są przeprowadzone w zawiesinę za pomocą 20% olejowieloglikolu) przy stosunku kąpeli 1 : 20. Następnie przędzę płucze się dokładnie i traktuje mydłem. Potraktowana wełna barwi się barwnikami kwaśnymi, np. barwnikiem Alizarindirektblau A (patrz wyżej), znacznie mocniej, niż materiał wyjściowy.

Przykład XXIX. Przędzę zefirową farbuje się w zwykły sposób za pomocą 3%

barwnika Amidonaphtolrot BB (Schultz, wydanie 7, tom I, strona 58), a następnie ogrzewa w ciągu 12 godzin w temperaturze 50°C z 8% tlenku propylenu i 20% jodku etylu w naczyniu zamkniętym o pojemności 100 części objętościowych przy 92% względnej wilgotności powietrza. Potraktowaną wełnę można prać mydłem w temperaturze 80°C bez znaczących zmian wyfarbowania i bez zafarbowania białego materiału. Wyfarbowania niepoddane traktowaniu dodatkowemu po większej części znikają w tych samych warunkach, a biały towar ulega przy tym bardzo wyraźnemu zafarbowaniu.

Przykład XXX. Sztuczny jedwab fibroinowy ogrzewa się w obecności par jodku metylu w ciągu 16 godzin w temperaturze 80°C i przy 75% względnej wilgotności. Przez to zwiększone zostaje powinowactwo włókien do barwników. Jedwab sztuczny potraktowany farbuje się barwnikiem Orange II (patrz wyżej) w tej samej kąpieli nie ciemniej, niż niepotraktowany.

Przykład XXXI. Sztuczny jedwab octanowy, zawierający w postaci domieszki zasadową sztuczną żywicę szeregu winylowego (włókna zawierają 0,4% trzeciorzędowego azotu zasadowego), farbuje się za pomocą 2% barwnika Alizarindirektblau A (patrz wyżej) w obecności kwasu octowego. Wyfarbowany jedwab sztuczny rozwiesza się w obecności par jodku etylu na przeciąg 14 godzin w temperaturze 80°C i przy 75% względnej wilgotności powietrza. Odporność wyfarbowania na pranie zwiększa się dość znacznie.

Przykład XXXII. Ciężki materiał wełniany napawa się stężonym roztworem barwnika Patentblau V (Schultz, wydanie 7, tom I, strona 349), zawierającym niewielką ilość obojętnego zagęstnika i oleylotaurynianu sodu, a następnie odciska się w ten sposób, że na włóknach pozostaje około 2% barwnika. Po stosunkowo szybkim przeprowadzeniu materiału przez

suszarnię poddaje się go w stanie zwiniętym przy 90% względnej wilgotności powietrza i w temperaturze 60°C w ciągu 8 godzin działaniu 15% epichlorohydryny. W końcu towar paruje się i wykańcza w zwykły sposób.

Przykład XXXIII. Materiał wełniany, który traktowano w ciągu 14 godzin przy 75% względnej wilgotności powietrza i w temperaturze 50°C parami 25% epichlorohydryny, drukuje się w obecności etylenotiomocznika barwnikami kwaśnymi, np. barwnikiem Brillantwalkblau B (Schultz, wydanie 7, tom II, strona 41) lub 5% Nerol TL (Schultz, wydanie 7, tom I, strona 237). Otrzymuje się bardzo głębokie, pełne druki.

Przykład XXXIV. Tkaninę wełnianą napawaną uprzednio n/5-ym roztworem chlorku czterochlorooksypropyloamonowego i po odwirowaniu ogrzewaną w ciągu 16 godzin do temperatury 80°C farbuje się w obecności 7,5% zasad pirydynowych o punkcie wrzenia 125° — 150°C w kąpieli obojętnej 4% barwnika Alizarindirektblau A (patrz wyżej). Barwnik utrwała się na włóknach już w temperaturze znacznie niższej od temperatury wrzenia.

Przykład XXXV. Przędzę wełnianą, potraktowaną uprzednio 12% epichlorohydryny w naczyniu o pojemności 25 części objętościowych w ciągu 14 godzin w temperaturze 50°C i przy 92% względnej wilgotności powietrza, farbuje się w obecności 10% zasad pirydynowych o punkcie wrzenia 125° — 150°C bez dodatku kwasu 4% barwnika Alizarindirektblau A (patrz wyżej). W obecności pirydyny barwnik ciągnie na włókno znacznie szybciej.

Przykład XXXVI. Tkaninę wełnianą drukuje się pastą drukarską o zwykłym niższym składzie, która obok barwnika Nerol TL (patrz wyżej) zawiera chlorek czterochlorooksypropyloamonowy, paruje się w zwykły sposób, a następnie pozostawia na przeciąg 10 godzin w tempe

raturze 60°C przy 92% względnej wilgotności powietrza. Już i bez tego traktowania osiąga się polepszenie odporności tka-

niny na wodę. Otrzymany druk jest bardzo trwały.

Skład pasty drukarskiej:

Nerol TL extra	5 części wagowych
tiodwuetylenoglikol	5 " "
woda	22 " "
zagęszczenie z gumy brytyjskiej i tragantu	60 " "
chlerek cztero - γ - chloro - β - oksypropyloamonowy	5 " "

Przykład XXXVII. 100 g wełny farbowanej 3% barwnika Alizarindirektblau A traktuje się w temperaturze 55°C w ciągu 8 godzin przy rytmicznych wahaniami ciśnienia od około 60 do 100 mm wysokości słupa wody 15 g epichlorohydryny w 10 litrach powietrza przy 90% względnej wilgotności powietrza. Wyfarbowanie jest bardzo odporne na pranie. Białe towary po praniu mydłem (zgodnie z normami Komisji Wytrzymałościowej Związku „Verein deutscher Chemiker“, 5 wydanie 1931) praktycznie nie ulegają zabrudzeniu, a kąpiel mydlana zabarwia się bardzo słabo, podczas gdy wyfarbowania uprzednio niepotraktowane w znacznym stopniu „puszczają“, a białe miejsca towaru ulegają bardzo mocnemu zafarbowaniu. Analogiczne wyniki uzyskuje się przy farbowaniu barwnikiem Alizarincyaningrün G (Schultz, 7 wydanie, tom I, strona 532).

Przykład XXXVIII. Zamiast epichlorohydryny, podanej w poprzednim przykładzie, stosuje się tę samą ilość tlenu 1,2 - propylenu. Polepszenie odporności, zwłaszcza odporności na wodę, jest i w tym

przypadku bardzo znaczne, choć nie tak bardzo, jak poprzednio.

Przykład XXXIX. Wełnę wyfarbowaną barwnikiem Orange II (patrz wyżej) napawa się 5%-owym roztworem dwuczwartorzędowej soli trójmetylenoamonowej z dwuchlorooksypropylo piperazyną. Materiał nieco podsuszony zwija się i ogrzewa w ciągu 14 godzin przy 75% względnej wilgotności powietrza w temperaturze 80°C. Uzyskuje się znaczne polepszenie odporności na wodę.

Przykład XL. Wełnę wyfarbowaną 3% barwnika Amidonaphtolrot BB (patrz wyżej) w roztworze kwasu mrówkowego ogrzewa się do temperatury 50°C w naczyniu o pojemności 25 części objętościowych z 12% epichlorohydryny w ciągu 10 godzin przy 92% względnej wilgotności powietrza. Wyfarbowanie praktycznie niezmiennione staje się całkowicie odporne na działanie wody, a pranie mydłem i sodą według norm Komisji Wytrzymałościowej ledwo je osłabia. Białe miejsca na materiale nie brudzą się. Podobne znaczne polepszenie własności dają kwaśne wyfarbowania za pomocą poniższych barwników:

Flavazin S	(Schultz, 7 wyd., t. I, str. 300)
Viktoriascharlach 3 R	(Schultz, 7 wyd. dod. t. I., str. 143)
Radorot VB	(Schultz, 7 wyd., t. II, str. 180)
Supranolbrillantrot 3B	(Schultz, 7 wyd., t. II, str. 204)
Azowollviolett 7 R	(Schultz, 7 wyd. dod. t. I. str. 70)
Sulfosäureblau R	(Schultz, 7 wyd., t. I, str. 110)
Amidoblau GGR	(Schultz, 7 wyd., t. II, str. 15)
Naphtalingrün V	(Schultz, 7 wyd., t. I, str. 322).

Przykład XLI. Filc wełniany wyfarbowany 3% barwnika Anthralanrot G (Schultz, 7 wyd., dod. t. I, str. 68) ogrzewa się w naczyniu zamkniętym o pojemności 50 części objętościowych w ciągu 15 godzin z 20% epichlorohydryny do temperatury 50°C przy 75% względnej wilgotności powietrza. Filc potraktowany w ten sposób jest bardzo odporny na działanie wody. Przy praniu mydłem i sodą w temperaturze 50°C zgodnie z przepisami Komisji Norm wyfarbowane i białe towary jednocześnie prane pozostają bez zmiany.

0,5% Palatinechtblau RRN (Schultz, 7 wyd., t. uzup. str. 116)

5% Palatinechtbordo N (Schultz, 7 wyd., t. uzup. str. 117)

2% Palatinechtrosa GEN (Schultz, 7 wyd., t. uzup. str. 118)

ogrzewa się z 20% epichlorohydryny przy 90% względnej wilgotności powietrza w ciągu 15 godzin w temperaturze 60°C. Wyfarbowanie jest odporne na działanie wody, podczas gdy przed tym traktowaniem biały towar ulegał dość mocno zabarwieniu.

Przykład XLIII. Tkaninę wełnianą wyfarbowaną 7% barwnika Amidoschwarz A2G ogrzewa się do temperatury 50°C z 15% epichlorohydryny w naczyniu o pojemności 25 części objętościowych w ciągu 15 godzin przy 90% względnej wilgotności powietrza. Odporność na pranie i działanie potu wzrasta bardzo znacznie.

Przykład XLIV. Wełnę wyfarbowaną barwnikiem Amidonaphtolrot BB napawa się 10%-owym roztworem tiomocznika i traktuje mieszaniną 10% tlenku propylenu i 10% epichlorohydryny w ciągu 12 godzin w temperaturze 55°C. Odporność wyfarbowania wzrasta bardzo znacznie. Podobny wynik uzyskuje się stosując mieszaninę siarczku 1,2 - propylenu i epichlorohydryny. Traktowanie można przeprowadzić w dwóch okresach.

Przykład XLV. Wełnę wyfarbowaną barwnikiem Amidonaphtolrot BB w obecności kwasu siarkowego i wypłukaną roz-

Natomiast filc niepotraktowany zabarwia mocno kąpiel i bardzo brudzi białą wełnę.

9%-owe wyfarbowanie tym samym barwnikiem na pilśni włosianej znacznie się również polepsza skutkiem takiegoż traktowania. Wyfarbowanie jest praktycznie odporne na działanie wody i przy traktowaniu mydłem w temperaturze 50°C zachowuje się podobnie, jak słabsze wyfarbowanie na filcu wełnianym.

Przykład XLII. Przędzę zefirową wyfarbowaną na głęboki kolor bordo barwnikami:

cieńczonym roztworem octanu sodu ogrzewa się w zamkniętym naczyniu o pojemności 25 części objętościowych do temperatury 50°C z 15% dwutlenku butadienu w ciągu 14 godzin. Odporność wyfarbowania na wodę i pranie jest znacznie powiększona.

Przykład XLVI. Wyfarbowany materiał wełniany napawa się w napawaczcze 5%-owym roztworem chlorku *N* - dwuetylenoamonowego, odciska, lekko podsusza i w zwiniętym stanie ogrzewa do temperatury 70°C w ciągu 8 godzin przy 75% względnej wilgotności powietrza. Tkanina jest zabezpieczona przed molami.

Przykład XLVII. Białe futro królicze ogrzewa się w zamkniętym zbiorniku o pojemności 50 części objętościowych do 55°C z 15% epichlorohydryny w ciągu 15 godzin i przy 92% względnej wilgotności powietrza. Futro zewnętrznie prawie niezmiennione farbuje się barwnikiem Ursolgrau B na odcień ciemniejszy, a przede wszystkim daje wyfarbowanie bardziej odporne na tarcie, niż futro niepotraktowane. W danym przypadku przygotowanie futra za pomocą kąpeli zasadowej i zaprawianie staje się zbędne.

Przykład XLVIII. Jedwab octanowy, otrzymany przez przędzenie na sucho z

roztworu chlorku metylenu i alkoholu i składający się z 80 części octanu celulozy związanego z 54% kwasu octowego (w postaci acetylu) oraz z 20 części estru izonikotynowego celulozy, a otrzymany według patentu francuskiego nr 644 480 i dodatkowego do niego patentu nr 38 195, farbuje się w ciągu godziny w temperaturze 50° — 75°C zawieszoną 10% toluenosulfonianu metylu i 3% barwnika Alizarindirektblau A (patrz wyżej) w obecności kredy szlamowej. Kąpiel zostaje prawie całkowicie wyczerpana. Wskazane jest dodawanie do kąpeli małymi dawkami estru kwasu toluenosulfonowego zmieszanego ze środkami emulgującymi. W celu lepszego wykorzystania barwników można dodawać do kąpeli siarczanu sodu w ilości do 50% wagi włókna. W podobny sposób można jedwab farbować barwnikami kwaśnymi.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób obróbki naturalnych lub sztucznych materiałów włóknistych, np. wełny, oraz innych materiałów podobnych zawierających substancje o wielkiej cząsteczce z resztami zasadowymi lub stającymi się takimi przez alkylowanie, znamienny tym, że materiały te traktuje się środkami działającymi alkylująco na grupy aminowe, ewentualnie również i na karboksylowe.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako środek alkylujący stosuje się tlenki, siarczki lub iminy alkylenów i ich pochodne.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako środki alkylujące stosuje się zdolne do reakcji estry kwasów nieorganicznych lub ich pochodnych organicznych.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tym, że stosuje się takie ciała zdolne do reakcji i o działaniu alkylującym, które zawierają co najmniej dwie grupy zdolne do reakcji z grupami aminowymi, z

których co najmniej jedna posiada charakter środka alkylującego.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tym, że stosuje się środki alkylujące typu estrowego jednocześnie z ciałami heterocyklicznymi, reagującymi z jednoczesnym odszczepieniem pierścienia.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tym, że stosuje się środki alkylujące lub ich mieszaniny, w których co najmniej jeden składnik posiada azot pięciowartościowy.

7. Sposób według zastrz. 1 — 6, znamienny tym, że traktowanie skutecznia się w obecności wilgoci.

8. Sposób według zastrz. 1 — 7, znamienny tym, że traktowanie skutecznia się w obecności środków powodujących pęcznienie.

9. Sposób według zastrz. 1 — 8, znamienny tym, że materiał przerabiany traktuje się wstępnie środkami ożywiającymi lub powodującymi pęcznienie.

10. Sposób według zastrz. 1 — 9, znamienny tym, że środki alkylujące stosuje się w postaci pary.

11. Sposób według zastrz. 10, znamienny tym, że podczas obróbki parami środków alkylujących zmienia się rytmicznie ciśnienie.

12. Sposób według zastrz. 1 — 11, znamienny tym, że obróbkę skutecznia się w obecności środków wiążących kwasy.

13. Sposób według zastrz. 1 — 12, znamienny tym, że obróbkę skutecznia się w obecności środków bielących.

14. Sposób według zastrz. 1 — 13, znamienny tym, że potraktowane produkty, zawierające jeszcze zdolne do reakcji grupy estrowe o funkcji alkylującej, traktuje się dodatkowo środkami dającymi się alkylować, kwaśnymi lub zasadowymi, np. aminami, tiomocznikami, tiosiarczanami.

Aceta G. m. b. H.

Zastępca: Inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.