

14 lutego 1927 r.

URZĄD PATENTOWY



D06p 1/22

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIŚ PATENTOWY

Nr 4865.

Kl. 8 m 3.

Durand & Huguenin S. A.
(Bazylea, Szwajcaria).

Sposób barwienia i drukowania barwnikami kadziowymi.

Zgłoszono 1 września 1923 r.

Udzielono 6 maja 1926 r.

Pierwszeństwo: 8 września 1922 r. dla zastrz. 1 — 4; 9 marca 1923 r. dla zastrz. 5 — 9; 2 lipca 1923 r. dla zastrz. 10 (Niemcy).

Barwienie zapomocą barwników kadziowych przez wprowadzenie do tkaniny lub odkładanie na niej nierozpuszczalnych ciał jako barwników narówni z niektórymi zabiegami farbiarskimi, jak, np., czernią anilinową albo z tak zwaną barwą lodową uważane jest za najtrwalsze w swych wynikach barwienia.

Najbardziej rozpowszechnione jest barwienie zapomocą indyga. Długoletnie doświadczenie wskazało, że zachować tu należy szereg warunków. Należy więc umiejętnie przygotować roztwór barwnika, oraz niezależnie od gatunku indyga, od którego zależy sposób postępowania i otrzymane wyniki, należy umiejętnie postępować z samym roztworem pod względem zawartości

ługu i zgęszczenia barwnika. Bardzo złożone jest używanie starych roztworów, czego jednak uniknąć nie można, gdyż barwienie indygiem odbywa się w kadziach znacznych rozmiarów i w razie częstego odnawiania roztworu zwiększyłobyśmy znaczne zużycie barwnika.

Obecnie kąpiel hydrosulfitowo - ługowa uważana jest za najlepszą, daje ona różnorodne wyniki, a wydajność jej zmienia się od wypadku do wypadku. Nadmierne odtlenienie przyczynia się do strat indyga. Hydrosiarczyn traci na właściwościach odtleniających przez zetknięcie się z powietrzem, a więc kąpiele te wymagają starannego dozoru.

Jeżeli chodzi o ciemny kolor, odzna-

czający się trwałością i przenikający dobrze tkaninę, zachodzi potrzeba kilkakrotnego stosowania tej samej kadzi albo kilku kadzi, ustawionych w szeregu. Pomiedzy jedną kadzią a drugą tkanina musi być wystawiona na działanie powietrza. Barwienie do określonego stopnia można osiągnąć przez kilkakrotne zanurzanie do odpowiedniej kadzi. Podczas takiej operacji włókno zabiera część bieli sodowo-indygowej, utrzymuje ją i strąca wewnątrz swych komórek podczas dalszych procesów. Inna część bieli pozostaje w roztworze i odkłada się na powierzchni tkaniny w postaci indyga, które słabo trzyma się włókna. Ta część stanowi o stratach, których lekceważyć nie można. Aby otrzymać równomierne zabarwienie i należyte przepoić tkaninę, należy przy barwieniu kadziowem stosować włókno odpowiednio przygotowane i posiadające własności higroskopijne.

Podczas gdy bawełnę barwić można bez szkody w różnych kadziach, jedwab i wełna wymagają kąpieli, zawierających alkalię kaustyczną i amonjak z zachowaniem szczególnych ostrożności.

Pomimo licznych trudności barwienie indygiem zajmuje pierwsze miejsce. Dotychczas nie udało się bowiem tego barwnika zastąpić żadnym innym, gdyż indygo daje czysto niebieskie zabarwienie, nie jest zbyt kosztowne i pozwala na cieniowanie zapomocą drukowania tkaniny.

Bezpośrednie drukowanie indygiem stanowi dość trudną operację. Wyzyskanie zawartego w farbie drukarskiej indyga pozostawia wiele do życzenia. Odbitki mogą być łatwo zniszczone w razie obecności alkaliów w farbie drukarskiej. Domieszka alkaliów jest zresztą i z wielu innych powodów nieprzyjemna (jednoczesny druk różnych kolorów, merceryzacja, tło i tym podobne). Inne barwniki kadziowe łatwiej się dają drukować, przygotowanie jednak farby drukarskiej i utrwalanie barwy za-

pomocą pary powoduje nowe trudności. W porównaniu do barwienia w kadziach wydajność barwnika jest przytem bardzo niska.

Do jaśniejszych kolorów używa się pewnych barwników kadziowych poza indygiem przy zastosowaniu czynności malarzkiej. I ta czynność nie jest łatwa, o ile chodzi o jednolity odcień i równomierne zabarwienie. Dla utrzymania ciemnych kolorów większość barwników kadziowych znajduje zastosowanie w maszynach farbierskich, zwanych jigger'ami. Wówczas środek i boki tkaniny mogą być równomiernie zabarwione. Kadź zostaje jednak nie całkowicie wyczerpana.

Próbowano obywać się przy barwieniu i drukowaniu indygiem bez kadziowania. Próby nie dały jednak praktycznych wyników. W tym kierunku próbowano sposobów następujących:

1. Sposób A. Baeyer'a stosuje kwas orto-nitro-fenyl-propiolowy, zaproponowany do barwienia indygiem przez T-wo Badische Anilin und Soda Fabrik. Mieszaniną drukujemy łącznie z alkalijskimi w obec odczynnika odtleniającego, poczem następuje wydzielanie indyga na włóknie. Podczas wydzielania indyga następują częściowe straty barwnika, co zmniejsza handlową wartość sposobu.

2. Sposób A. Baeyer'a stosuje orto-nitro-mleczno-kwaśny metyloketon i znany jest powszechnie pod nazwą metody indygo-solowej Kalle'go. Domieszka dwusiarczku wraz z ketonem służy do drukowania i wydzielania indyga na włóknie w gorącej kąpieli z sody kaustycznej przy 12—20° Bé ciężaru gatunkowego.

Wadami procesu są: słaba rozpuszczalność domieszki w wodzie, mała wydajność indyga, wysoki koszt odczynników i silne działanie merceryzujące na bawełnę.

3. Sposób, wprowadzony przez L. Kallb'a, w którym rozpuszczalne w wodzie

dwusiarczek barwnika indygo i temu podobne związki przenoszone są na włókno zapomocą malowania lub drukowania, poczem następuje wydzielanie barwników indygowych zapomocą odczynników, pozbawionych utleniających własności, a więc mieszaniny kwasu i alkaliów, wystawienie na światło lub ciepło.

Proces ten nie zdołał się rozpowszechnić ze względu na różnorodną wydajność indyga i braki w barwieniu.

4. Sposób indoforowy (kwas indoksylokarboksylowy) wytwórni Badische Anilin u. Soda Fabrik. Domieszka służy do drukowania na tkaninie. Indygo wydzielą się w przejściu przez zakwaszony roztwór chlorku żelaza. Łatwość rozkładania się domieszki i mała wydajność barwnika stanowią słabe strony sposobu.

Inne próby dotyczą preparatów, rozpuszczalnych jedynie w organicznych rozpuszczalnikach i nie posiadają praktycznego znaczenia.

Wszystkie próby z wyjątkiem sposobu Kal'ba, który stosuje halogenizowane indygo, sprowadzają się do stosowania indygo w normalnym stanie.

Nowy sposób użycia barwnika indygowego i innych barwników kadziowych polega na stosowaniu rozpuszczalnych w wodzie podobnych do estrów pochodnych leukocytowych barwników kadziowych (sole estrów), opisanych w amerykańskim patencie Nr 1 448 251 i powstających przy przetwarzaniu mieszaniny leukocytowych barwników kadziowych w kwaśny ester wielozasadowego kwasu oraz wreszcie— przy przerabianiu tego estru na sól estru. W stanie stałym i płynnym ciała te są zupełnie trwałe, szczególnie w stosunku do powietrza. Roztwory można przewozić, przechowywać i ogrzewać bez obawy wywołania rozkładu. Ciała te zachowują się obojętnie wobec alkaliów i wrażliwe są jedynie na działanie kwasów przy wysokich

temperaturach i wtedy mniej lub więcej łatwo następuje rozkład.

Mieszaniny te odznaczają się rzadką właściwością, która pozwala bez trudu w krótkim czasie i bardzo skutecznie przetwarzać je na zasadowe barwniki kadziowe (indygo; indygo halogenizowane, tio-indygo i tym podobne związki). W tym celu traktuje się je bezpośrednio rozwodnionym i zazwyczaj zakwaszonym roztworem, zawierającym czynniki utleniające dowolnego typu. W ten sposób zdobywamy prosty sposób, prowadzący do wytwarzania dowolnego odcienia barwy w całej sztuce tkaniny lub w miejscach zadrukowanych. Proces odbywa się w sposób następujący.

Przędza, nici, tkanina i tym podobne materiały zostają przesycone opisaną wyżej mieszaną bez żadnych czynników dodatkowych. Następnie proces odbywa się w suszarni, aby zapobiec stratom, poczem następuje wydzielanie barwnika w kąpieli z chlorku żelaza, zakwaszonego chromianem lub temu podobną solą, co odbywa się zwykle przy podniesionej temperaturze. Mieszanina w przeważnej swej części nie posiada względem barwionych materiałów przenikliwości, pomimo to zostaje ona wprowadzona do surówki i dzięki utlenieniu strącona w silnie rozproszkowanym stanie. Wytworzone tym sposobem indygo daje trwalsze i bardziej jednolite zabarwienie, niż przy innych metodach, pomimo całej staranności przy ich prowadzeniu. Najgrubszy nawet materiał może być całkowicie przebarwiony w pojedynczej kąpieli, co w zwykłych warunkach nie jest możliwe. Ponieważ mieszanina składa się z czynników zasadowych, służyć, ona może do barwienia wszelkich włókien (bawełna, bawełna surowa, bawełna azotowana, celuloza, wełna, jedwab, tkaniny z różnych włókien). Wydzielanie barwnika nie powoduje również uszkodzenia włókien.

Metoda powyższa odznacza się następującymi zaletami. Daje ona przedewszyst-

kiem jednostajną i trwałą barwę, czego nie można było osiągnąć w metodach dotychczas stosowanych.

Barwienie kadziowe indygiem wymagało dotąd znacznej ilości kosztownych urządzeń. Barwienie indygiem możliwe więc było jedynie w większych zakładach przemysłowych. Nowy sposób może być stosowany w każdej farbiarni i zapewnia jednolitość zabarwienia pomimo znacznie uproszczonych zabiegów. Najmniejsza farbiarnia produkować może trwałe indygiem zabarwione tkaniny.

Sposób pozwala całkowicie wyzyskać zapas barwnika, kadzie bowiem pracują aż do wyczerpania. Roztwory, znajdujące zastosowanie, odznaczają się trwałością i pracować mogą przez czas dłuższy. W kadziach indygowych wychodzi zazwyczaj znacznie więcej barwnika, niż tego zachodzi potrzeba.

Przy drukowaniu nowy sposób posiada jeszcze więcej zalet. Mamy do czynienia z zasadowymi farbami w dokładnie zmieszanym stanie (substancja czynna i substancja zagęszczająca). Farby są należyście przepojone, dobrze krążą i pozwalają bardzo łatwo wydzielać barwnik, dając przytem jednolite zabarwienie. Stosowanie pary nie szkodzi, ale nie jest konieczne potrzebne. Bez obawy o wyniki można jednocześnie drukować innemi barwnikami, o ile tylko są one w dostatecznym stopniu odporne wobec dalszego procesu utleniającego. Wszystko to nie było dotąd możliwe przy pracy indygiem.

Po wydzieleniu barwnika tkaniny mogą być cieniowane o tyle, o ile stosowane tu barwniki pozwalają na ten zabieg.

Farby malarskie lub drukarskie zawierać mogą domieszkę utleniającą, obojętną wobec obojętnego lub słabo alkalicznego środowiska i czynną wobec kwasów. Farby tego rodzaju, zawierające sole estrowe oraz domieszkę utleniającą, odznaczają się trwałością. Tkanina, pokryta lub zadruko-

wana taką farbą, po wysuszeniu przechodzi przez kąpiel z rozcieńczonego kwasu mineralnego, jak np. kwasu siarkowego lub kwasu szczawiowego. Domieszka utleniająca staje się czynna i wydziela barwnik, np. indygo. W roli domieszek utleniających najodpowiedniejsze są chromiany i azotany.

W pewnych wypadkach, w szczególności przy barwieniu wełny, jedwabiu, skóry i wogóle włókien pochodzenia zwierzęcego, wskazane jest malowanie w kąpielach z soli estrowej i dodawanie domieszki utleniającej oraz prowadzenie dalszego procesu przy podniesionej temperaturze.

Traktowanie malowanych włókien w celu wydzielenia barwnika można również prowadzić w środowisku oparów jakiegoś lotnego kwasu, np. kwasu octowego lub mrówkowego.

Doświadczenie uczy, że przyciąganie soli estrowych względem włókien zwierzęcych wzrasta przy podniesionej temperaturze oraz, że przyciąganie to można znacznie zwiększyć przez dodatek kwasu do kąpeli barwiącej. Dobre wyniki otrzymać można, rozpoczynając proces od lekko zakwaszonej kąpeli, zawierającej kwas organiczny lub sól kwaśną (dwusiarczek sodu albo siarczek glinu) i kończąc go w kąpeli, zawierającej kwas mineralny. Proces można prowadzić do zupełnego wyczerpania roztworu.

Nowa metoda pozwala stosować sole estrowe przy barwieniu wełną i innych włókien zwierzęcych narówni z farbami kwasowymi.

Odczynniki pochłaniane są przez tkaniny w stanie bezbarwnym. Po przepojeniu tkaniny następuje eksponowanie barwy zapomocą odpowiedniego odczynnika utleniającego.

Inowacja powyższa w procesie barwienia stanowi o nowych poważnych zaletach tego sposobu.

Tak samo trwałe zabarwienie, jak barw-

nikami kadziowymi, powstaje krótszą drogą i bez narażenia włókna na uszkodzenia, związane ze stosowaniem alkaliów. Ponieważ kąpiel barwiąca pracuje aż do wyczerpania, można dokładniej uregulować postępy barwienia. Odczynnik utleniający można dodawać do wanny, jak przy chromowaniu podczas procesu z barwnikami kwasowymi.

Przepojenie włókien i wytrzymałość na ścieranie przewyższa wyniki, możliwe przy malowaniu w dotychczasowy sposób.

Możliwe są nowe sposoby cieniowania. Jeżeli chodzi o wytwarzanie białych odcieni na tkaninach, traktowanych w solach estrowych z odczynnikami utleniającymi, pokrywamy tkaniny gęstą pastą siarczanu. Po przejściu przez kąpiel kwasową części, pokryte pastą, pozostaną bez zabarwienia.

Zamiast siarczanu stosować można inne odczynniki odtleniające, jak siarczek sodu albo dwusiarczan sodu. Stosować można w zasadzie każdy związek chemiczny, który neutralizuje działanie zastosowanego odczynnika utleniającego.

Jeżeli chodzi o odcienie barwne do białej masy, dodajemy barwnik kadziowy; tkanina zostaje traktowana parą, poczem następuje wydzielanie barwnika w kwasie i płókanie tkaniny. Można więc w łatwy sposób osiągnąć odcień barwny na zabarwionem tle o trwałym wyglądzie i napięciu.

Oprócz barwników kadziowych do białej masy dodawać można:

- a. zasadowe barwniki z taniną lub z jej pochodnymi,
- b. gryzące barwniki,
- c. barwniki, utrwalane zapomocą białka,
- d. barwniki, zdadne do ekspozycji, jak np. czerwone barwniki nitroaminowe z zastosowaniem tiosiarczanu sodu,
- e. wogóle każdy barwnik, który może być utrwalony i zachowuje się obojętnie wobec domieszek dodatkowych.

Możliwe są i inne procesy, np. drukowanie rongalitową solą W, zmieszaną z dwuwodnianem soli indygo-estrowej na podstawie tioindygowej. Parowanie uwalnia podstawę i pochodne indygo nie ulegają jednak zmianie i mogą być wydzielone z barwą niebieską w następującej potem cieplnej kąpeli z chlorkiem żelaza. Podobne zabarwienie wywołać można na podstawie barwnika diaminowego. Czerwone barwniki nitroaminowe drukować można obok barwników, zawierających sole estrowe na białem tle i ekspozować w kąpielach kwasowych (odcieni niebiesko-czerwony).

Osiągnąć można szereg efektów dodatkowych.

Wynalazek pozwala unikać kadzi i kłopotliwego jej dozoru.

Zabarwienie odznacza się przytem zupełnie takimi samymi, jak dawniej, zalecaniami.

Nowy sposób pozwala na barwienie tkanin w każdym stadium jej preparowania.

Przy pomocy łatwych zabiegów osiągnąć można bardzo urozmaicone wyniki.

Wszystko to potwierdza wartość techniczną wynalazku. Zaznaczyć należy, że właściwości dihydro-tio-pochodnych indygo (w mniejszym stopniu i inne pochodne) polegają na tem, że sole estrowe tych związków można ekspozować, jak barwniki w ciągu krótkiego czasu wystawienia ich na światło (światło słońca albo lampy rtęciowej). Właściwość ta należy do dziedziny zjawisk fotochemicznych.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób barwienia i drukowania zapomocą barwników kadziowych, znamieny tem, że tkanina pokryta zostaje rozpuszczalną w wodzie pochodną barwnika kadziowego, poczem następuje wywołanie barwnika zapomocą odpowiedniego od-

czynnika utleniającego albo wystawienia tkaniny na światło.

2. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tem, że malowanie lub drukowanie tkaniny solami estrowymi odbywa się łącznie z odczynnikiem utleniającym albo w połączeniu z innymi barwnikami, poczem następuje traktowanie tkaniny kwasem w celu otrzymania odcieni barwnych.

3. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tem, że drukowanie zgęszczonego podsiarczynu odbywa się po przerobieniu tkaniny w solach estrowych w obecności odczynnika utleniającego, poczem tkanina przechodzi przez kąpiel kwasową w celu jej wybielenia, albo, w razie dodatku barwnika kadziowego, przez parę i przez kąpiel kwasową w celu wytworzenia odcieni barwnych.

4. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tem, że drukowanie soli estrowej odbywa się jednocześnie z podsiarczynem na tle barwnem, poczem następuje parowanie i wywołanie zapomocą utlenienia.

5. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamien-ny tem, że do utleniania używane są azotyny.

6. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamien-ny tem, że pomalowane włókna poddawane zostają działaniu oparów lotnego kwasu zamiast kąpeli kwasowej.

7. Sposób według zastrz. 1 i 2, w zastosowaniu do barwienia włókien pochodzenia zwierzęcego, jak wełna, jedwab, skóry i tym podobne materiały, znamien-ny tem, że malowanie, barwienie i następująca potem kąpiel kwasowa odbywają się w podniesionej temperaturze.

8. Sposób według zastrz. 1 i 3, znamien-ny tem, że barwnik kadziowy może być zastąpiony innym barwnikiem, który może być utrwalony i zachowuje się odpor-nie wobec domieszek.

9. Sposób według zastrz. 1 i 3, w zastosowaniu do wytwarzania barwnego lub białego tła, znamien-ny tem, że zamiast preparatów podsiarczynowych może być stosowany inny odczynnik odtleniający, zubożający wpływ czynnika utleniającego.

10. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tem, że stosuje się rozpuszczalne w wodzie estrowe pochodne barwników kadziowych w słabo zakwaszonej kąpeli przy podniesionej temperaturze na wzór barwników kwasowych, poczem następuje wywołanie barwnika zapomocą utlenienia.

Durand & Huguenin S. A.
Zastępca: M. Brokman,
rzecznik patentowy.