

Wydano 14 sierpnia 1940 r.

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

DO 6p1/2

Nr 28924.

Kl. 8 m, 3/02.

Durand & Huguenin A.-G., Bazyleja.

**Sposób wytwarzania trwałych wyfarbowań i druków za pomocą estrów
leukozwiązków barwników kadziowych.**

Zgłoszono 18 lutego 1938 r.

Udzielono 25 lipca 1939 r.

Pierwszeństwo: 1 marca 1937 r. (Niemcy).

Wiadomo, że estry leukozwiązków barwników kadziowych zachowują się niejednakowo wobec kwaśnych środków utleniających. Podczas gdy niektóre z estrów tych leukozwiązków są wywoływane łagodnymi środkami utleniającymi w niskich temperaturach, inne wymagają do wywołania silniejszych środków utleniających i wyższych temperatur.

Z drugiej strony wiadomo, iż niektóre barwniki kadziowe, wytwarzane przez utlenianie estrów na włóknie, łatwo zostają nadmiernie utlenione środkiem utleniającym, użytym do wywołania. Wskutek tego następują silne odchylenia odżądanego odcienia barwy.

Jak z powyższego wynika, powstają trudności przy wywoływaniu na tym samym materiale dwóch estrów równocześnie, z których jeden łatwo się wywołuje i łatwo ulega nadmiernemu utlenieniu, a drugi wywołuje się trudniej. Wtedy albo dostosowuje się warunki utleniania do pierwszego estru, przez co drugi ester wywołany zostaje niedostatecznie, albo dostosowuje się warunki do drugiego estru i wtedy pierwszy ester zostaje utleniony nadmiernie.

Usiłowano już pokonać te trudności (patrz niemieckie patenty nr nr 535 249, 540 470, 549 529, 596 887 i inne).

Obecnie stwierdzono, iż przez dodanie

do kąpeli wywołującej łatwo utleniających się aromatycznych związków wielowodorotlenowych albo aminooksyzwiązków względnie kwasów sulfonowych albo karbonowych tychże związków można zapobiec uszkodzeniu wyfarbowań otrzymanych za pomocą estrów, które są wrażliwe na zbyt silne utlenianie, a z drugiej strony nie hamuje się wywołania innych wyfarbowań za pomocą estrów, które wymagają utleniania energiczniejszego. Takimi środkami ochronnymi są np.: hydrochinon, para - aminofenol lub jego metylo-pochodna, pirokatechina, 1,4-naftohydrochinon, kwas 1-amino - 2-naftolo - 4-sulfonowy, pirogalol, kwas galusowy, tanina.

W sposobie według wynalazku nie stosuje się związków metadwuwodorotlenowych, np. rezorcyny.

Należy przy tym zaznaczyć, że ilość stosowanego środka ochronnego nie stoi w żadnym stosunku równoważnikowym do ilości środka utleniającego, znajdującego się po wywołaniu w kąpeli. Aby osiągnąć żądane działanie, to znaczy normalne wywołanie zabarwienia, potrzeba z reguły tylko części tej ilości środka ochronnego, jaką należało by stosować z uwagi na użytą ilość środka utleniającego.

Sposób według wynalazku nadaje się do farbowania oraz do drukowania włókien celulozy względnie włókien celulozy regenerowanej.

Przykład I. 10 części matowanej tkaniny z jedwabiu sztucznego (wiskozy) barwi się wstępnie w temperaturze 20°C w ciągu $\frac{3}{4}$ godzin w kąpeli o następującym składzie:

- 0,3 części soli sodowej kwasu 1-propylonaftalenosulfonowego,
- 0,09 części estru leukozwiązku barwnika kadziowego według przykładu I patentu niemieckiego nr 212 471,
- 7,5 części odwodnionego siarczanu sodu,
- 300 części wody.

Po wyźęciu wywołuje się barwnik, bez uprzedniego suszenia tkaniny, w świeżej kąpeli, zawierającej w 1000 częściach roztworu 36 części 96%-owego kwasu siarkowego, 1 część azotynu sodu i 0,5 części hydrochinonu. Utlenienie następuje w ciągu $\frac{1}{4}$ godziny w temperaturze 20° względnie 60°C.

Następnie działa się letnim roztworem sody, dobrze wypłukuje i wreszcie mydli w kąpeli, zawierającej w litrze 5 g mydła marsylskiego, w temperaturze 85 — 90°C w ciągu 15 minut.

Miedzy obydwoma barwami oliwkowozielonymi, to znaczy barwą, otrzymaną przez wywołanie w temperaturze 20°C, i barwą, otrzymaną przez wywołanie w temperaturze 60°C, nie ma prawie różnicy. O ile pracuje się bez dodatku hydrochinonu, wtedy otrzymuje się w pierwszym przypadku nieco brudniejszą oliwkową barwę, a w drugim przypadku barwę jeszcze brudniejszą wskutek nadmiernego utlenienia.

Przykład II. Przygotowuje się kąpiel do napawania o następującym składzie:

- 5 części soli sodowej czteroestru kwasu siarkowego tetrahydrodychloro 1, 2, 2', 1'-dwanatrachinonazyny,
 - 1 część 1-propylonaftaleno - 4-sulfonianu sodu,
 - 3 części hydrochinonu,
 - 10 części azotynu sodu
- i dopełnia się do 1000 cm³ wodą.

Kąpielą tą napawa się bieloną bawełnę na trójwalcowym fulardzie w temperaturze 50 — 60°C i następnie suszy w suszarzni. Wywołanie barwy skutecznie się w kąpeli, zawierającej na 1 litr 36 g kwasu siarkowego (96%-owego), w dżygierze w ciągu 15 minut w temperaturze 20°C względnie 60°C.

Następnie płucze się i zobojętnia w letnim roztworze sody resztki kwasu i w końcu mydli gotując w ciągu 15 minut w

kąpieli, zawierającej 5 g mydła marsylskiego w 1 litrze.

Oba wyfarbowania, otrzymane w temperaturze 20°C i 60°C, nie różnią się biorąc praktycznie. Bez dodatku hydrochinonu otrzymuje się w temperaturze 20°C odcień normalny, podczas gdy w temperaturze 60°C otrzymuje się zielonkawy brudny odcień wskutek nadmiernego utlenienia.

Podobny wynik otrzymuje się, jeżeli doda się hydrochinonu do roztworu mydła zamiast do roztworu napawającego.

Przykład III. Przygotowuje się roztwór do napawania o następującym składzie:

- 5 części estru leukozwiązku barwnika kadziowego według przykładu I patentu niemieckiego nr 212 471,
- 1 część 1-propylonaftaleno - 4-sulfonianu sodu,
- 50 części obojętnego zagęstnika tragantowego 80/1000,
- 1 część sody odwodnionej i
- 10 części azotynu sodu, po czym dopełnia się wodą do 1000 części.

Kąpielą tą napawa się bieloną bawełnę na trójwalcowym fulardzie w temperaturze 50°C i następnie wywołuje — bez wysuszenia — w napawaczce.

Kąpiel wywołująca posiada następujące dodatki na 1 litr: 36 g kwasu siarkowego (96%-owego) i 0,1 g hydrochinonu. Wywoływanie przeprowadza się w temperaturze 20°C w ciągu 15 minut. Następnie płucze się, zobojętnia w letniej kąpieli sody i ponownie płucze, wreszcie mydli gotując przez 15 minut w roztworze mydła zawierającym 5 g mydła marsylskiego w 1 litrze. Otrzymuje się czysto oliwkowe wyfarbowanie. Bez dodatku hydrochinonu otrzymuje się w łagodnych warunkach utleniających w temperaturze 20°C barwę brudną wskutek nadmiernego utlenienia.

Przykład IV. 20 części bielonego płótna bawełnianego barwi się wstępnie w 100 częściach kąpieli farbiarskiej w ciągu $\frac{3}{4}$ godziny w napawaczce w temperaturze 20°C. Kąpiel ta zawiera następujące dodatki:

- 0,2 części soli sodowej czteroestru kwasu siarkowego tetrahydrodwichloro-1, 2, 2', 1'-dwantrachinonazyny,
- 0,1 części 1-propylonaftaleno - 4-sulfonianu sodu,
- 2,5 części odwodnionego siarczanu sodu.

Po tym wstępnym farbowaniu wyżyma się. Suszenie nie jest potrzebne. Wywoływanie przeprowadza się w świeżej kąpieli, zawierającej w 100 częściach 3,6 części kwasu siarkowego (96%-owego), 0,1 części azotynu sodowego i 0,05 części taniny, w ciągu 15 minut w temperaturze 60°C. Następnie silnie się płucze, zobojętnia w letnim roztworze sody i wreszcie w ciągu 30 minut mydli gotując w roztworze mydła zawierającym w 100 częściach 0,5 części mydła marsylskiego. Tak otrzymane wyfarbowanie posiada czysto niebieski odcień. Bez dodatku taniny do kąpieli utleniającej otrzymuje się w tych samych warunkach wskutek nadmiernego utlenienia zielonkawy, brudny odcień.

Przykład V. Tkaninę bawełnianą drukuje się pastą drukarską, zawierającą:

- 3 części soli sodowej czteroestru kwasu siarkowego tetrahydrodwichloro-1, 2, 2', 1'-dwantrachinonu,
- 35 części wody,
- 60 części obojętnego zagęstnika skrobiowo-tragantowego,
- 2 części roztworu sody (10%-owego).

Następnie suszy się w temperaturze 70°C i wywołuje w ciągu 8 godzin w kąpieli utleniającej o następującym składzie:

części kąpieli zawierają 36 części kwasu siarkowego (96%-owego), 20 części roztworu azotynu sodu (20%-owego); 0,1 części hydrochinonu. Następnie płucze się i mydli gotując.

ten sposób osiąga się normalne, pełne wywołanie barwy, podczas gdy bez dodatku hydrochinonu otrzymuje się w tych warunkach wskutek nadmiernego ielenia zielonkawy, brudny kolor niebieski.

Przykład VI. 1 część kwasu 1-amino-4-sulfonowego i 0,2 części sody szczywa się w wodzie i dopełnia do części.

adruk, otrzymany jak w przykładzie wywołuje się w ciągu 15 sekund w temperaturze 70°C w kąpieli zawierającej w

36 g kwasu siarkowego (96%-owego) 20 g azotynu i 20 g wyżej wymienionego roztworu (0,2 g kwasu 1-amino-4-sulfonowego). Otrzymuje się taki sam wynik, jak w przykładzie V.

Przy użyciu 0,2 części kwasu 1-amino-4-sulfonowego otrzymuje się samo działanie, jak przy użyciu 0,1 części hydrochinonu.

amiast środków ochronnych, przytoch powyżej w przykładach, można wać z równym powodzeniem następujące środki: pirogalol, kwas galusowy,

p-amino-fenol, *N*-metylo - *p*-aminofenol, 1,4-naftohydrochinon, pirokatechinę.

Wodne roztwory estrów leukozwiązków barwników kadziowych wykazują tę wadę, że pod działaniem światła dziennego, zwłaszcza bezpośrednich promieni słonecznych, zostają utlenione działaniem tlenu obecnego w powietrzu, przy czym wydziela się nierozpuszczalny barwnik kadziowy. Barwnik osiada również na naczyńiach i częściach drewnianych urządzeń farbiarskich i drukarskich. Można tego uniknąć dodając do tych roztworów małe ilości wymienionych środków ochronnych, które nadają się również do zapobiegania utlenianiu tlenem powietrza na świetle dziennym.

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e .

Sposób wytwarzania trwałych wyfarbowań i druków za pomocą estrów leukozwiązków barwników kadziowych przez utlenianie w kwaśnym roztworze w obecności środków ochronnych, znamienny tym, że jako środek ochronny stosuje się łatwo utleniający się aromatyczny związek wielowodorotlenowy albo aminooksydw związek względnie pochodne sulfonowe lub karboksylowe tych związków.

D u r a n d & H u g u e n i n A . - G .
Zastępca: inż. St. Głowacki,
rzecznik patentowy.