

URZĄD PATENTOWY



DO 6 p 5/00

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 7628.

Kl. 8 m 10.

Société Anonyme des Anciens Établissements A. Combe & Fils & Cie.
(Paryż, Francja).

Sposób przygotowywania skór chromowych do druku i farbowania oraz drukowanie na nich barwników, ochron i wywabów.

Zgłoszono 30 czerwca 1926 r.

Udzielono 24 maja 1927 r.

Pierwszeństwo: 31 lipca 1925 r. (Francja).

Drukowanie na skórze odbywa się obecnie zapomocą pokostu, albo zagęstników dodawanych do barwników, oraz zapomocą zapraw.

Skóry wygarbowane obrabia się, jak zwykle, suszy, zmiękcza i nadaje im giętkość, następnie się je drukuje i paruje w temperaturze najodpowiedniejszej do utrwalenia barwnika bez uszkodzenia skóry.

Drukowanie skór farbowanych albo farbowanie po drukowaniu daje się skutecznie jedynie pod warunkiem niezbyt silnego osłabienia barwy druku przez ciemniejsze farby.

Skóry chromowe, drukowane po wysuszeniu, trudno wchłaniają wodę i w tym

stanie farbowanie ich strony licowej zapomocą wielu barwników bezpośrednich jest niemożliwe.

Wskutek tego nie otrzymano jeszcze druku barwnikowego albo druku zapomocą farb, któreby działały jako ochrona przy farbowaniu (barwieniu). Dotyczy to również i wywabów. Ostatecznie więc, wyniki drukowania złożonego ograniczają się do wyników, otrzymywanych przez drukowanie proste.

Natomiast według niniejszego wynalazku otrzymuje się wielką różnorodność nowych efektów barwnych, a niektóre z nich należy uważać jako skutek garbowa-

nia chromem, ponieważ nie otrzymano ich jeszcze w przemyśle włókienniczym.

Wynalazek opiera się na spostrzeżeniu, że skóra chromowa skutkiem wysuszenia traci powinowactwo względem większości bezpośrednich i zaprawowych barwników azowych.

Zauważono, że skóra chromowa odmiękczona, przesuszona odpowiednio i drukowana w stanie wilgotnym, barwi się wszystkimi barwnikami równie trwale, jak w warunkach zwykłych.

Przykład I. Skórę wygarbowaną i wypłókaną przesusza się tak, żeby woda w niej powstała nie wytwarzała zalewów przy drukowaniu. Osiąga się to, jeśli skóra zawiera 50 do 70% wody.

Powyzszą wilgotność skóry utrzymuje się przez cały czas drukowania, jak również podczas parowania aż do chwili farbowania.

Utrzymując skórę stale w stanie wilgotnym, można ją drukować barwnikami, ochronami barwnymi albo bezbarwnymi, oraz otrzymywać na niej białe lub barwne wywaby i parować.

Po wypłókanii skór natłuszcza się je emulsjami tłuszczowymi niealkalicznymi, następnie suszy się je i wykańcza, jak rozmaite wytwory garbowane chromem, a więc: box-calf, chevreau (skórki kozie), skórki baranie na ubranie, safjan i t. d.

Zauważono, że częstokroć trudno jest utrzymać stały stan wilgotności skóry, niezbędny przy drukowaniu i parowaniu. Brzegi skór mają skłonność do szybszego wysychania niż część środkowa, zaś części przeschnięte barwią się gorzej od tych, które zachowały pierwotną wilgotność.

Wilgotna skóra chromowa znajduje się w stanie koloidalnym, zmieniającym się w miarę wysychania; stan ten jest nieodwracalny, t. j. że po wyparowaniu wody ze skóry nie można skórze zpowrotem nadać wilgotności pierwotnej. Jeżeli skórę chromową przed wysuszeniem przesyć roz-

tworem soli higroskopijnych, to zwilża się ona o wiele łatwiej, niż skóra nieprzygotowana w ten sposób, jednak przy farbowaniu zachowuje się tak, jak skóra suszona.

Zupełnie inaczej zachowuje się skóra jeśli utrzymać w niej stan koloidalny przez zastąpienie wody cieczą mniej lotną, jak np. gliceryna; taka skóra chromowa po wysuszeniu wykazuje takie samo powinowactwo względem barwników, jak skóra wilgotna. Zastąpienie wody cieczą mniej lotną znacznie ułatwia opisany powyżej proces drukowania skór przesuszonych. Postępuje się jak niżej.

Przykład II. Skóry wypłókaną po zmiękczeniu i zobojętnieniu przesusza się, a następnie zagnięta przez $\frac{1}{2}$ godziny w kadzi zawierającej roztwór 30 do 40% gliceryny obojętnej, poczem przesusza się je znowu tak, żeby zawartość roztworu gliceryny w skórze wynosiła 65 do 70%. Następnie suszy się je zapomocą przewietrzania w temperaturze 30 — 45°C.

Tak obrobiona skóra ma barwę niebieskawą wilgotnej skóry chromowej, natomiast skóra nieobrobiona sposobem powyższym po wysuszeniu ma odcień zielony. Przy drukowaniu i parowaniu zachowuje się jak skóra wilgotna, zawierająca 60% wody. Czystość druku, stopień przenikania i utrwalenia barwników są znacznie wyższe, niż przy skórkach nieobrobionych. Powinowactwo względem barwników jest takie samo, jak skór wilgotnych. Barwniki bezpośrednie azowe równie dobrze barwią licową stronę skóry chromowej nasyconej gliceryną, jak skóry utrzymywanej stale w stanie wilgotnym.

Jeżeli ilość gliceryny w skórze wynosi mniej niż 20 — 25% ciężaru skóry nieobrobionej i suszonej normalnie, wtedy skóra po obróbce traci podczas suszenia częściowo swe powinowactwo względem wymienionych barwników. Podstawa 20 do 25% gliceryny jest odpowiednia dla chro-

nowych skór kozich, garbowanych sposobem dwukadziowym, lecz dla innych skór, albo skór garbowanych inaczej, odpowiednią zawartość gliceryny należy ustalić na drodze doświadczalnej.

Proces parowania można opuścić i zastąpić ogrzewaniem od 50 — 60°C w zamkniętej suszarni bez przewietrzania. Barwa druku, garbniki i zaprawy w obecności gliceryny doskonale się utrwalają bez współdziałania pary wodnej.

Sposób powyższy daje możliwość przygotowywania skór na zapas, zanim się je podda drukowaniu lub farbowaniu. Dla lepszej konserwacji przy magazynowaniu skór do roztworu gliceryny dodaje się środków antyseptycznych.

Stwierdzono, że skóry chromowe, drukowane i parowane według przykładu I i II, zachowują powinowactwo zwykłej skóry chromowej, które można zmienić, drukując zaprawami i wyciągami roślinnymi. W przemyśle włókienniczym oddawna stosuje się garbnik antymonu i cyny w celu otrzymania ochron albo zabarwień podwójnych. Te same efekty na skórze możnaby otrzymać jedynie przez drukowanie i następujące po niem farbowanie, lecz dotychczas nie udało się tego osiągnąć. Z reguły efekty te można otrzymywać na skórkach chromowych zmiękczonych i drukowanych na sucho. Jednakże, na licowej stronie skóry nie można ich otrzymać przy drukowaniu na sucho, natomiast osiąga się je łatwo przy drukowaniu skóry wilgotnej czy to po stronie licowej skóry, czy też od strony miazdzy.

Skóra chromowa, utrzymywana stale w stanie wilgotnym, wykazuje tak wielkie powinowactwo względem garbnika, że nie jest koniecznem dodawanie soli metali do barwników drukowanych lub do wody, służącej do usuwania gum w celu wytworzenia nierozpuszczalnych garbników odpornych na płókanie i farbowanie wtórne.

Przykład III. Ochronę przygotowuje się

z 200 do 300 g garbnika rozpuszczonego w alkoholu na 1 kg zagęstnika z british gum. Ochronę tę barwi się, zależnie od potrzeby, barwnikami kwaśnymi lub zasadowymi i kwasem octowym, albo wyciągami roślinnymi z solami metali lub bez.

Skóry przygotowane według przykładu I i II, i drukowane ochroną garbnikową, paruje się lub zwyczajnie ogrzewa, jak w przykładzie II, następnie je płócze i farbuje odpowiednimi barwnikami substancyjnymi albo azowami zaprawowymi, albo kwaśnymi, jak: czernią dla skór chromowych, brunatem dwuaminowym R, żółcią antracenową BN, brunatem chromowym P. C., amarantem i t. d.

Druk garbnikowy zostaje ochroniony, podczas gdy druk barwny, zagęszczony za pomocą gumy, skrobi, albo dekstryny, zmienia się przez farbowanie powyższymi barwnikami.

Prócz tego stwierdzono, że zagęstniki, zawierające substancje pektynowe, w warunkach powyższych działają jako ochrona.

Pektyna i kwasy pektynowe, ekstrahowane z korzenia marchwi, albo z owoców według wskazówek Frémy, po wydrukowaniu na skórze chromowej dają ochrony wywoływane przez barwienie odpowiednimi barwnikami, należącymi do grup wymienionych w przykładzie III.

Te ostatnie ochrony można otrzymać i na innych skórkach nie chromowych w obecności soli metali, utrwalanych w stanie zasadowym na włóknie. To samo dotyczy wytworów włókienniczych, choć otrzymuje się gorsze wyniki niż na skórkach.

Znana jest wielka ilość zagęstników, które można stosować do wytwarzania ochron. Oto najważniejsze: guma tragantowa, guma arabska, klej z siemienia lnianego, pianka islandzka, agar-agar i t. d.

Ochronę garbnikową lub z substancji pektynowych można zastąpić przez ochronę, przygotowaną z wyciągu celulozy siarczynowej, albo też garbnikami syntetyczne-

mi, stosowanemi w przemyśle włókienniczym do przygotowywania przędzy i otrzymywania podwójnych zabarwień przez farbowanie materiałów tkanych z przędzy obrobionej lub nieobrobionej.

Katanol W (wyrabiany przez firmę Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer i Co) zachowuje się podobnie jak garbnik, lecz zauważono, że może również utrwalać zabarwienia wtórne barwnikami kwaśnemi dwu- i trójfenylometanowemi, jak również kilkoma barwnikami ksantonowemi, z których niektóre bez dodatku kwasu źle się utrwalają na skórze chromowej zobojetnionej, jak: zieleń naftalinowa W, cyjanol extra, czerwień ksylanowa B.

Tę właściwość wyzyskano do otrzymywania podwójnych zabarwień w jednej kąpieli obojętnej, sporządzonej z barwnika kwaśnego tych grup, zmieszanego z barwnikami bezpośredniemi albo azowemi zaprawowemi.

Z powyższych danych wynika, że korzystnie jest zagęszczać ochrony garbnikowe zapomocą gum i klejów, zawartych w substancjach pektynowych i że zależnie od wypadku garbnik można zastąpić garbnikiem syntetycznym, jak np. katanolem W.

Następujący przykład daje pojęcie o różnorodności efektów barwnych, które można otrzymać tym sposobem.

Przykład IV. Skóry obrobione według przykładów I i II drukuje się barwnikami następującemi.

a) Kolor zwykły, zagęstniki: skrobia, guma angielska i t. d. Barwnik wybrany: bordo dwuaminowe B, dające się wywabiać. Można również stosować wszelkie barwniki ciągnące wprost na skórę chromową.

b) Ochrona barwna z substancjami pektynowemi. Zagęstniki: tragant, guma arabska i t. d. Można stosować wszelkie barwniki dla skór chromowych. Barwnik wybrany: róż dwuaminowy BD, dający się wywabiać.

c) Ochrona barwna garbnikowa. Zagęstniki - substancje pektynowe. Barwniki zasadowe z kwasem octowym. Barwnik wybrany: brunat fenyleneowy extra.

d) Ochrona z katanolu W. Zagęstniki: guma tragantowa i t. d. W razie potrzeby można ochronę tę zabarwić barwnikami kwaśnemi, bezpośredniemi albo azowemi zaprawowemi.

e) Wywabiacz hydrosiarczynowy. Zagęstniki: ochrona z substancji pektynowych albo zagęstnik z substancji, zawierających skrobię.

W razie potrzeby wywabiacz może być zabarwiony barwnikami kwaśnemi, zasadowemi, bezpośredniemi lub zaprawowemi, odpornymi na działanie hydrosiarczynu. Barwnik wybrany: rodamin 6G z dodatkiem garbnika.

Po wyparowaniu bordo dwuaminowe B i róż dwuaminowy B zostaną częściowo wywabione i zastąpione przez wybarwienie rodamin 6G; ten barwnik ożywi brunat fenyleneowy i zabarwi na różowo ochronę z katanolu W.

Przez farbowanie zapomocą brunatu dwuaminowego M powstaje tło brunatne, zabarwienie bordo dwuaminowego zostaje osłabione, przyczem otrzymuje się efekty żywe wskutek nadrukowania rodamin 6G. Ochrony b, c, d prawie zupełnie nie ulegną zmianie.

Jeżeli do kąpieli barwiącej z brunatem dwuaminowym M dodać barwnika kwaśnego grupy trójfenylometanu, jak fiolet kiton 12 B, to zaprawa d zabarwi się żywym kolorem niebieskim, brunatne tło oraz druk a nabiorą słabszego odcienia, zaś ochrony b i c zmieniają się niewiele.

Można otrzymać również i efekty półochron i pół-wywabów, oraz zmienić porządek drukowania, posługiwać się barwnikami drzewnymi, solami metali i farbować barwnikami zasadowemi, przed, albo po farbowaniu barwnikami bezpośredniemi, albo azowemi zaprawowemi. Różnorod-

ność efektów barwnych nie ogranicza się jedynie do podanych powyżej.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób przygotowywania skór chromowych do drukowania i farbowania oraz drukowanie na nich barwników, ochron i wywabów, znamienne tem, że skóry utrzymuje się w stanie wilgotnym od chwili garbowania aż do drukowania i farbowania.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tem, że skóry po garbowaniu nasycą się gliceryną, następnie przesusza i ewentualnie przechowuje przed drukowaniem i farbowaniem.

3. Sposób według zastrz. 2, znamienny tem, że się opuszcza parowanie skóry.

4. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że białe lub zabarwione ochrony otrzymuje się zapomocą drukowania garbnika, wyciągów roślinnych, gum i klejów, zawierających dużo substancji pektynowych, garbników syntetycznych, wyciągów celulozy siarczynowej, które to drukowanie uskutecznia się zapomocą pary lub bezpośrednio i następnie farbuje zapo-

mocą odpowiednich barwników w jednej lub dwu kąpielach.

5. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że skóry drukuje się katano-lem W i farbuje kwaśnemi barwnikami trójfenylo-*metan*owemi i dwufenylo-*metan*owemi, oraz kilkoma kolorami ksantonu, które po farbowaniu utrwalają się w miejscach drukowanych.

6. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że stosuje się wywabów białe lub zabarwione, otrzymane zapomocą zagęstników, służących jako ochrony przy czynnościach następnych.

7. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że efekty wielobarwne otrzymuje się zapomocą kombinacji druku barwnego, ochrony i wywabów, oraz następującego po drukowaniu farbowania w jednej lub dwóch kolejnych kąpielach.

Société Anonyme des Anciens
Établissements A. Combe
& Fils & Cie.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.