

Warszawa, 19 marca 1938 r.

URZĄD PATENTOWY



006p 1/10

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 26075.

Kl. 8 m, 8/02.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel
(Bazyleja, Szwajcaria).

Sposób farbowania włókien zwierzęcych.

Patent dodatkowy do patentu nr 26057.

Zgłoszono 1 czerwca 1934 r.

Udzielono 25 stycznia 1938 r.

Pierwszeństwo: 9 czerwca 1933 r. (Szwajcaria).

Najdłuższy czas trwania patentu do 19 stycznia 1953 r.

Znany jest cały szereg środków rozpraszających, które zawierają w cząsteczce co najmniej jeden zasadowy atom azotu i co najmniej jedną alifatyczną lub cykloalifatyczną resztę, złożoną co najmniej z ośmiu atomów węgla, i posiadają zdolność łączenia się z barwnikami zawierającymi grupy sulfonowe.

Takimi produktami są na przykład sapaminy (Zeitschrift für angewandte Chemie, rocznik 41, nr 5, str. 127 i następne) jak: dwumetylosiarczan dwumetylojednostearoylo - p - fenylenodwuaminy, dwumetylosiarczan dwumetylojednooleylo - p - feny-

lenodwuaminy, dwumetylosiarczan dwumetylojednostearoyloetylenodwuaminy, dwumetylosiarczan dwumetylojedno - oleyloetylenodwuaminy, dalej chlorowoderek dwumetylocetyloaminy, chlorowoderek dwumetylooktodecyloaminy, metylosiarczan okto-decylotrójmetyloamonowy, chlorowoderek pentadecylo-dwuhydroimidoazolu, bromek albo chlorek cetylopirydynowy, dalej nie-siarczkowane amidyny cykliczne, opisane w patencie nr 20 870.

Stosuje się również związki, w których reszta zawierająca azot i reszta alifatyczna, złożona co najmniej z ośmiu atomów węgla-

wych, są związane ze sobą estrowo lub eterowo. Takimi produktami są np. mieszane etery alkoholu cetylowego i chlorku *N* - oksymetylopirydynowego, ester kwasu stearynowego i dwumetylo- albo dwuetyloaminoetanolu. Chlorowodorek stearylocholiny i odpowiedni związek benzylowy, ester kwasu palmitynowego chlorku *1* - oksyfenylo - 3 - trójmetyloamonowego, ester kwasu stearynowego chlorku oksyetylopirydynowego, chlorowodorek węglanu dwuetyloaminoetylooktodecyłowego, ester kwasu stearynowego produktu addycji otrzymanego z jednochlorohydryny albo z *a*, *a*-dwuchlorohydryny gliceryny z pirydyną. We wszystkich tych związkach reszty kwasów stearynowego i palmitynowego można zastąpić innymi resztami kwasowymi, np. resztami kwasu olejowego, kaprynowego, laurynowego, mirystynowego albo rycynowego. Dalej reszty alkoholowe, np. alkoholu cetylowego, można zastąpić resztami alkoholi odpowiadających wymienionym kwasom, np. alkoholi olejowych i t. d. Można wreszcie stosować pochodne złożonych amin, np. pochodne dwuetylenotrójaminy, trójetylenotetraminy i t. d.

Produkty te w kąpielach farbiarskich, pracujących z barwnikami wybarwianymi z kwasem octowym, oddają wielkie usługi. Jako barwniki wybarwiane z kwasem octowym można stosować nie tylko barwniki wybarwiające się w kąpeli zakwaszonej kwasem octowym, lecz również barwniki, przy farbowaniu którymi stosuje się octan amonowy, który w gorących kąpielach farbiarskich odszczepia, jak wiadomo, wskutek hydrolizy kwas octowy (barwniki typu nr 552 według tabeli barwników Schultza wyd. 7, rok 1931), i wreszcie barwniki przerabiane zrazu z kwasem octowym, do których w trakcie lub pod koniec procesu farbowania dodaje się kwasu siarkowego, np. barwnik nr 300 według tabeli Schultza. Wszystkie te barwniki posiadają wspólne znamię, że przy farbowaniu barwią się przeważnie po-

czątkowo z roztworu kwasu octowego, przy czym kwasowość kąpeli może się zmieniać w szerokich granicach. Jeśli jednakże te środki rozpraszające stosuje się w takich ilościach, jak zwykle materiały pomocnicze w przemyśle włókienniczym, to jest w ilościach 1 — 10% w stosunku do barwionego materiału, to dają one wyniki bezużyteczne, a nawet szkodliwe. Jeśli jednakże stosuje się je w ilości znacznie mniejszej od ilości dotychczas stosowanych materiałów pomocniczych, to powodują one lepsze ciągnięcie barwników, przy czym otrzymuje się odcienie żywsze lub pełniejsze, niż bez tego materiału pomocniczego. Stosowanie produktów pomocniczych jest szczególnie korzystne przy barwieniu wełny i jedwabiu, przy czym za pomocą najrozmaitszych barwników można osiągać cenne efekty. W przypadku stosowania barwników azowych podniesiona znacznie zostaje odporność wybarwień na światło.

Na ogół wystarczają ilości 0,1 — 0,2% środków rozpraszających. W pewnych przypadkach, zależnie od użytych substancji pomocniczych albo również stosowanych barwników, może się okazać rzeczą korzystną stosowanie większej ilości substancji pomocniczych, np. 0,5 — 0,9%.

Sposób niniejszy można prowadzić również mieszając niewielką ilość jednego ze wzmiankowanych lyofilowych środków rozpraszających z odpowiednim barwnikiem.

Otrzymane preparaty farbiarskie w kwaśnych kąpielach dają takie same efekty, jak kąpiele farbiarskie, do których dodano materiału pomocniczego. Podobne wyniki można otrzymywać również w druku.

Śpośród rozpatrywanych tutaj barwników można wymienić między innymi znane barwniki, ciągnące z kwasu octowego, o następujących numerach w tabelach barwników Schultza (wydanie VII, 1931): 120, 123, 247, 248, 298, 299, 300, 303, 552, 578, 588, 590, 591, 592, 594, 599, 600, jak również nowsze barwniki ciągnące z kąpeli

kwaśnych, opisane w następujących patentach niemieckich: nr nr 270 831, 261 047, 286 091, 325 062, 398 792, 329 651 oraz w patencie francuskim nr 479 998. Otrzymane efekty są niezależne od budowy barwników. Z poniższych przykładów wynika również, że dobre rezultaty można osiągać także z barwnikami azynowymi, trójfenylo-metanowymi i antrachinonowymi.

Przykład I. 10 części wełny farbuje się w kąpeli farbiarskiej, złożonej z 400 części wody, 1 części krystalicznego siarczanu sodowego, 0,4 części kwasu octowego, 0,5 części barwnika, otrzymywanego przez połączenie zdwuazowanej *a* - naftyloaminy z kwasem 1 - oksynaftaleno - 3,6 - dwusulfonowym, i 0,01 części siarczanu trójmetylo-amonowego jedностearoyloetylenodwuaminy, przy czym poczynając od 60°C w ciągu godziny doprowadza się do wrzenia i dalej gotuje przez godzinę. Otrzymuje się czerwone zabarwienie, znacznie czystsze i głębsze, niż bez dodatku pochodnej stearyloetylenodwuaminowej.

Przykład II. 10 części wełny farbuje się w kąpeli farbiarskiej, złożonej z 400 części wody, 1 części krystalicznego siarczanu sodowego, 0,4 części kwasu octowego, 0,05 części barwnika, otrzymanego przez kondensację 1 mola benzaldehydu z 2 molarci etylobenzyloaniliny, sulfonowanie otrzymanego produktu kondensacji, utlenienie leuko-zasady i reakcję z *p* - fenetydyną, oraz 0,01 części *N* - dwuoksypropyloimidoazolu, otrzymanego przez potraktowanie μ - heptadecylobenzimidoazolu chlorohydryną gliceryny, przy czym począwszy od 60°C w ciągu pół godziny doprowadza się do wrzenia i dalej gotuje przez godzinę. Otrzymuje się błękitną barwę, znacznie żywszą i głębszą, niż bez dodatku pochodnej imidoazolowej.

Podobne wyniki otrzymuje się z zielono barwiącym kwasem dwusulfonowym symetrycznego 1,4 - dwu (4',4'' - dwumetylo) - fenyloantrachinonu oraz z niebiesko bar-

wiającym kwasem 2,7 - dwusulfonowym 3,6 - dwufenylo-naftofenonosafraniny.

Przykład III. 100 części mialko rozdrobnionej czarnej nastawki, złożonej z czarnego barwnika dwuazowego, otrzymywanego przez połączenie w środowisku kwaśnym, a następnie alkalicznym, 1 mola 4 - nitrodwuazobenzenu i 1 mola dwuazobenzenu z 1 molem kwasu 1 - amino - 8 - oksynaftaleno - 3,6 - dwusulfonowego, z barwnika pomarańczowego nr 189 (tabele barwników Schultza 1931, wydanie 7) i z barwnika czerwonego nr 120 (tabele barwników Schultza 1931, wydanie 7) miesza się w odpowiednim mieszalniku ogrzanym do 100°, przy czym jednocześnie do naczynia wlewa się powoli lub wtryskuje 20 części 10%-owego alkoholowego roztworu mieszaniny chlorowodorków *N* - dwuoksypropyloimidoazoli, otrzymywanej przez traktowanie chlorohydryną gliceryny mieszaniny benzimidoazoli wysoko zalkylowanych przy węglu μ , powstającej w razie ogrzewania *o* - fenylenodwuaminy z uwodornionym ry-bim tranem.

Otrzymuje się suchą farbę w postaci proszku, której wybarwienia na wełnie w porównaniu z wybarwieniami otrzymanymi za pomocą nieobrobionego materiału wyjściowego wyróżniają się pełniejszym i głębszym odcieniem.

Przykład IV. 100 części mialko sproszkowanego barwnika azowego, otrzymanego ze zdwuazowanego kwasu 1 - amino - 8 - oksynaftaleno - 3,6 - dwusulfonowego i kwasu 1 - fenyloamino - naftaleno - 8 - sulfonowego, rozrabia się na ciasto w odpowiednim ogrzewanym mieszalniku z 50 częściami alkoholu, a następnie zadaje się 15 częściami alkoholowego roztworu zawierającego 4% kwasu fosforowego i 10% mieszaniny chlorowodorków *N* - dwuoksypropyloimidoazoli, otrzymanej przez traktowanie chlorohydryną gliceryny mieszaniny benzimidoazoli wysoko zalkylowanych przy węglu μ , powstającej w razie ogrze-

wania o - fenylenodwuaminy z mieszaniną tłuszczów z uwodornionego tranu rybiego, oleju kokosowego i oliwy, po czym ciasto barwnikowe suszy się mieszając i proszkując. Otrzymuje się nieklejący się suchy barwnik w postaci proszku, którego wybarwienie na wełnie w porównaniu z nieobrobionym barwnikiem wyjściowym wyróżnia się pełniejszym i głębszym odcieniem.

Podobnie postępuje się z innymi barwnikami opisanymi we wstępie. Można zmieniać skład preparatów według przykładów III i IV pod względem zawartości lyofilowych środków rozpraszających. Na ogół zaleca się stosować poniżej 10% lyofilowych środków rozpraszających licząc na ciężar barwnika. Szczególnie korzystnymi okazały się ilości stanowiące 1% — 5%. Ilości te dobiera się odpowiednio do użytego barwnika.

Przykład V. Sporządza się kąpiel farbiarską na 10 części wełny z 300 częściami wody o temperaturze 60°C dodając 0,4 części 40%-owego kwasu octowego, a także 0,01 — 0,015 części mieszaniny N - oksyalkylowanych imidoazoli, otrzymywanej przez oddziaływanie mieszaniną chlorohydryny glicerynowej i chlorohydryny etylenowej na imidoazol, powstający w drodze ogrzewania o - dwuaminy fenyleneowej z olejem kokosowym, po czym do kąpeli dodaje się roztworu 0,4 części barwnika nr

300 według tabeli barwników Schultza wydanie 7, rok 1931 i nastawia na 400 części. Zwilżoną wełnę nagrzewa się w ciągu 3 kwadransów, aż do zagotowania, i pozwala słabo wrzeć w ciągu godziny. W celu lepszego wyzyskania kąpeli farbiarskiej po godzinnym gotowaniu dodaje się 0,1 część kwasu siarkowego o 66°Bé i barwi w ciągu następnych 20 minut. Następnie płucze się dokładnie i suszy. Uzyskuje się głęboko czarne zabarwienie, znacznie głębsze od zabarwienia uzyskanego bez dodatku substancji pomocniczej. Odporność wybarwienia na światło jest również znacznie lepsza od odporności zabarwienia uzyskiwanego bez substancji pomocniczych.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób farbowania włókien zwierzęcych według patentu nr 26 057, znamienny tym, że farbowanie uskutecznia się za pomocą barwników ciągnących z kwasu octowego lub z kąpeli, zawierającej octan amonowy lub inne związki, wydzielające w trakcie farbowania kwas octowy.

Gesellschaft für Chemische
Industrie in Basel.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.

