



DO6p 5/18

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 33918

Kl. 8 n, 4/03

J. R. Geigy A. G.

(Bazyleja, Szwajcaria)

Sposób wytrawiania wybarwień

Zgłoszono 26 września 1946 r.

Udzielono 24 listopada 1949 r.

Pierwszeństwo: 26 września 1945 r. dla zastrz. 1, 2;

25 lipca 1946 r. dla zastrz. 3 (Szwajcaria)

Jest rzeczą znaną, że wybarwienia barwnikami, zawierającymi miedź lub miedziowanymi, dają się wytrawiać na białą tylko bardzo trudno i do celów praktycznych niedostatecznie, nawet jeśli barwniki wywodzą się od barwników azowych, dających się w stanie wolnym od metalu wytrawiać czysto na białą. Zwłaszcza przy drukowaniu trawionym na sztucznym jedwabiu osiąga się jedynie odcienie od brązowawych do oliwkowych, które w żadnym przypadku nie odpowiadają wymaganiom praktycznym. Ponieważ wybarwienia barwnikami zawierającymi miedź lub miedziowanymi, odznaczają się dużą trwałością na światło a często też bardzo dobrą trwałością na wodę, sposób wytrawiania, pozwalający stosować tę grupę barwników, jest specjalnie cenny.

Znany już jest wprawdzie sposób wytrawiania wybarwień uzyskanych przy pomocy barwników zawierających miedź, polegający na tym, że po redukującym wytrawianiu alkalicznym hydrosiarczynem miejsca wytrawione, ale tylko te miej-

sca, traktuje się nadtlenkiem wodoru. Z powodu niszczącego działania nadttlenku wodoru na barwnik musi się przy tym starannie zwracać uwagę, aby tylko miejsca wytrawione zetknęły się ze środkiem utleniającym. Ta niedogodność utrudnia stosowanie w praktyce tego skomplikowanego, z natury rzeczy dwustopniowego sposobu wytrawiania.

Jest również rzeczą znaną poprawianie trwałości wybarwień na wodę, polegające na tym, że materiał zabarwiony traktuje się roztworami sztucznych żywic lub produktów dających się przeprowadzić w żywice, a które to produkty otrzymuje się przez reakcję niższych aldehydów alifatycznych ze związkami zawierającymi grupy aminowe lub iminowe. Do tego celu polecane są np. produkty reakcji formaldehydu z mocznikiem, tiomocznikiem, cyjanoamidem, dwucyjanodwumamidem, melaminą itd. oraz mieszaniny lub produkty reakcji mieszanin tych lub podobnych związków z formaldehydem. Przez takie trakto-

wanie poprawia się wprowadzie trwałość wybarwień na wodę, lecz z drugiej strony występuje często ta niedogodność, że trwałość wybarwień na światło zostaje znacznie zmniejszona. Tej niedogodności zapobiega się, dodając do kąpieli wykańczających rozpuszczalnych soli miedzi, zawierających miedź jonotwórczą lub w postaci związków zespolonych, np. dodając octanu miedzi. Pogarszający trwałość na światło wpływ np. środka utrwalającego zostaje przez to zmniejszony. W handlu znajdują się środki utrwalające po części w kombinacji ze związkami miedzi, np. produkty o zastrzeżonych nazwach handlowych „Fibrox”, „Cuproxif” lub „Tinofix”. Jeśli wybarwienia barwnikami, dającymi się wytrawić np. na materiałach celulozowych, uodparnia się na wodę środkami zawierającymi miedź, występuje często trudność, zwłaszcza przy wybarwieniach na sztucznym jedwabiu wiskozowym, że wytrawień nienagannie białych nie daje się już otrzymać przy pomocy zwykle stosowanych past drukarskich hydrosiarczynowych.

Jeżeli wytrawia się takie wybarwienia na sztucznym jedwabiu wiskozowym hydrosiarczynowymi pastami przed traktowaniem środkami zawierającymi miedź i dopiero następnie traktuje się je środkiem zawierającym miedź, to i wówczas nie otrzymuje się białych odcieni figur trawionych a jedynie odcienie brązowe do celów praktycznych zupełnie nie wystarczające.

Stwierdzono, że wybarwienia barwnikami azowymi, zawierającymi miedź i dającymi się wytrawiać w stanie wolnym od metalu, można hydrosiarczynem wytrawiać czysto na białe, jeżeli do pasty wytrawiającej doda się środków oddających jony cyjanowe. Sposobem tym można również wytrawiać bez zarzutu na białe takie wybarwienia, zawierające metal lub nie zawierające go, uzyskane przy pomocy barwników, dających się wytrawiać w stanie wolnym od metalu, które traktowano znanymi środkami utrwalającymi z dodatkiem soli miedzi w celu poprawienia ich trwałości, zwłaszcza trwałości na wodę. Obojętne jest przy tym, czy ma się do czynienia z barwnikami, które z miedzią wchodzi w związki zespolone, czy też nie. Jest to tym dziwniejsze, że działanie środka utrwalającego polega prawdopodobnie na tworzeniu się na traktowanym materiale zabarwionym warstewek nierozpuszczalnych w wodzie, zwykle żywicowych, które zdawałoby się, że będą utrudniać dostęp pasty wytrawiającej i środka oddającego jony cyjanowe.

Pod środkami oddającymi jony cyjanowe należy ogólnie rozumieć takie środki, które przy procesie wytrawiania lub parowania dają dostateczną ilość jonów cyjanowych, aby usunąć me-

tal, pochodzący z barwników zawierających miedź.

Ze środków tych należy zwłaszcza wymienić rozpuszczalne sole kwasu cyjanowodorowego, jak cyjanek sodu, cyjanek potasu itd., nierozpuszczalne sole kwasu cyjanowodorowego, jak cyjanek cynku, cyjanek kadmu itd., które, czy to przez hydrolizę czy też przez reakcję chemiczną, np. z węglanami metali alkalicznych dają w czasie procesu wytrawiania lub parowania jony cyjanowe, zespolone sole kwasu cyjanowodorowego, których centralny atom metalu daje się wypieść przez miedź, jak cynkocyjanek sodu, cynkocyjanek potasu, roztwór cyjanku cynku w roztworze amoniaku, kadmocyjanek sodu lub potasu itd., wreszcie takie związki, jak cyjanohydryny rozpadające się podczas wytrawiania i parowania.

Najprostszym i najlepszym sposobem jest dodawanie środków oddających jony cyjanowe do pasty wytrawiającej. Można jednak też po zwykłym trawieniu hydrosiarczynem miejsca wytrawione, a przy ostrożnym traktowaniu i odpowiednim doborze środków dających jony cyjanowe nawet cały materiał wytrawiany, traktować środkami oddającymi jony cyjanowe i w ten sposób dopiero następnie rozjaśnić miejsca wytrawione.

Podane niżej przykłady wyjaśniają sposób nie ograniczając go, przy czym podane w nich części oznaczają części wagowe, o ile nie zaznaczono inaczej.

Przykład I. Niebieskie miedziowane wybarwienie na sztucznym jedwabiu, otrzymane przy użyciu barwnika z przykładu I patentu szwajcarskiego nr 236584, drukuje się na walcach drukarskich obojętną hydrosiarczynową pastą wytrawiającą o następującym składzie:

400	części zagęszczacza
250	„ hydrosiarczynu FDW stężonego
25	„ cynkocyjanku sodu
325	„ wody
1000	części

Następnie paruje się i postępuje dalej jak zwykle. Otrzymuje się w ten sposób na wybarwieniu czysto białe wzory wytrawione, podczas gdy bez dodatku cynkocyjanku sodu otrzymuje się tylko nieużyteczny szarobrunatny odcień miejsc wytrawionych. Podobne rezultaty otrzymuje się przy użyciu zamiast cynkocyjanku sodu odpowiednich ilości środków oddających jony cyjanowe wymienionych wyżej w punktach 1 — 4.

Przykład II. Czarne miedziowane wybarwienie na wiskozie, drukuje się na walcach drukarskich alkaliczną hydrosiarczynową pastą wytrawiającą o następującym składzie:

400	części zagęszczacza skrobiowo - tragan-
	owego
150	„ hydrosiarczynu FDW stężonego
100	„ hydrosiarczynu FD stężonego
50	„ potażu
25	„ cyjanku cynku
25	„ amoniaku wodnego stężonego
250	„ wody
1000	części

Następnie paruje się i postępuje dalej jak zwykle. Na czarnym wybarwieniu otrzymuje się czysto białe wzory wytrawione, podczas gdy bez dodatku cyjanku cynku otrzymuje się tylko oliwkowo-brunatny odcień miejsc wytrawionych. Podobne rezultaty otrzymuje się przy użyciu zamiast cyjanku cynku odpowiednich ilości środków oddających jony cyjanowe wymienionych w opisie w punktach 1 — 3.

Przykład III. Brunatne, zawierające miedź, wybarwienie na sztucznym jedwabiu, otrzymane przy użyciu barwnika trójazowego z przykładu I patentu francuskiego nr 858095, drukuje się hydrosiarczynową pastą wytrawiającą, otrzymaną według przykładu II, i postępuje dalej jak zwykle. Na brunatnym wybarwieniu otrzymuje się czysto białe wzory wytrawione, podczas gdy bez dodatku cyjanku cynku do pasty wytrawiającej otrzymuje się tylko pomarańczowo-brunatny odcień miejsc wytrawionych.

Przykład IV. Zielono-niebieskie wybarwienie na sztucznym jedwabiu otrzymane przy użyciu miedziowanego barwnika, błękitu dwufenylobrylantowego FF (Schultz, tabele barwników, 7 wydanie Nr. 510), drukuje się hydrosiarczynową pastą wytrawiającą, otrzymaną według przykładu II. Po zwykłej obróbce otrzymuje się na zielono-niebieskim wybarwieniu czysto białe wzory wytrawione, podczas gdy bez dodatku cyjanku cynku do pasty wytrawiającej otrzymuje się tylko, nieużyteczne wytrawienia o odcieniu brunatnawym.

Przykład V. Czarne miedziowane wybarwienie na wiskozie, drukuje się na walcach drukarskich alkaliczną hydrosiarczynową pastą wytrawiającą o następującym składzie:

400	części zagęszczacza skrobiowo - tragan-
	owego
150	„ hydrosiarczynu FDW stężonego
100	„ hydrosiarczynu FD stężonego
50	„ potażu
30	„ cyjanohydryny formaldehydu
20	„ amoniaku wodnego stężonego
250	„ wody
1000	części

Następnie paruje się i postępuje dalej jak zwykle. Na czarnym wybarwieniu otrzymuje się czysto białe wzory wytrawione, podczas gdy bez

dodatku cyjanohydryny formaldehydu do pasty wytrawiającej otrzymuje się tylko wytrawienia o odcieniu oliwkowo-brunatnym.

Przykład VI. Wybarwienie użyte w przykładzie I drukuje się alkaliczną hydrosiarczynową pastą wytrawiającą o następującym składzie:

400	części zagęszczacza
150	„ hydrosiarczynu FDW stężonego
100	„ hydrosiarczynu FD stężonego
50	„ potażu
30	„ cyjanohydryny kwasu benzaldehy-
	dosulfonowego (otrzymanej z kwa-
	su benzaldehydo- β -sulfonowego i
	kwasu cyjanowodorowego)
20	„ amoniaku wodnego stężonego
250	„ wody
1000	części

Następnie paruje się i postępuje dalej jak zwykle. Na niebieskim wybarwieniu otrzymuje się czysto białe wzory wytrawione, podczas gdy bez dodatku cyjanohydryny kwasu benzaldehydosulfonowego otrzymuje się tylko wytrawienia o odcieniu brunatnawym.

Przykład VII. Niebieskie wybarwienie na wiskozie, otrzymane przy użyciu barwnika z przykładu I szwajcarskiego patentu nr 236584 i potraktowane „Fibroxem“ firmy Courtauld's Ltd. w Londynie, środkiem poprawiającym trwałość, oraz octanem miedzi, drukuje się na walcach drukarskich obojętną hydrosiarczynową pastą wytrawiającą o następującym składzie:

400	części zagęszczacza
150	„ hydrosiarczynu FDW stężonego
100	„ hydrosiarczynu FD stężonego
50	„ potażu
25	„ cyjanku cynku
25	„ amoniaku wodnego stężonego
250	„ wody
1000	części

Następnie paruje się i postępuje dalej, jak zwykle. Otrzymuje się ostre białe wytrawienia, podczas gdy takie same wytrawienia uzyskane przy użyciu pasty wytrawiającej bez cyjanku cynku są nie ostre i plamiste i mają odcień brunatnawy.

Przykład VIII. Zielono-niebieskie wybarwienie na wiskozie otrzymane przy użyciu barwnika błękitu dwufenylobrylantowego FF (Schultz, tabele barwników, 7 wydanie Nr. 510) i potraktowane produktem handlowym „Cuprox“ firmy Chemische Fabrik vormals Sandoz A. G. w Bazylei, drukuje się hydrosiarczynową pastą wytrawiającą opisaną w przykładzie VII. Po zwykłej obróbce otrzymuje się na zielono-niebieskim wybarwieniu czysto białe wzory wytrawione, podczas gdy ta sama hydrosiarczynowa pasta wytra-

wiającą bez cyjanku cynku działa niedostatecznie i daje jedynie plamiste wzory.

Jeżeli zamiast podanego wyżej wybarwienia stosuje się wybarwienie otrzymane przy użyciu barwnika z przykładu I patentu szwajcarskiego nr 236584 i potraktowane „Cuprofixem“, wówczas przy pomocy pasty wytrawiającej według przykładu VII uzyskuje się piękne białe figury wytrawione, podczas gdy ta sama pasta wytrawiająca bez cyjanku cynku nie daje białych wytrawień.

Przykład IX. Zielone wybarwienie na wiskozie, otrzymane przy użyciu barwnika według patentu szwajcarskiego nr 153709 i utrwalone na pranie przy pomocy „Tinofixu“ firmy J. R. Geigy A. G. w Bazylei, środka poprawiającego trwałość, z dodatkiem octanu miedzi, drukuje się na walcach drukarskich hydrosiarczynową pastą wytrawiającą, opisaną w przykładzie VII, paruje i dobrze płucze. Otrzymuje się białe lub lekko żółtawe figury wytrawione, podczas gdy z tą samą pastą wytrawiającą bez dodatku cyjanku cyn-

ku otrzymuje się tylko brunatno-fiołkowe odcienie wytrawień.

Przykład X. Fiołkowe wybarwienie na wiskozie uzyskane przy użyciu barwnika dwuazowego otrzymanego z kwasu *p*-aminobenzenosulfonowego jako składnika początkowego, 1-amino-2-metoksy-5-metylobenzenu jako składnika pośredniego i kwasu 2-fenylamino-5-oksynaftaleno-7-sulfonowego jako składnika końcowego, które to wybarwienie utrwalono na pranie przez potraktowanie „Cuprofixem“, drukuje się hydrosiarczynową pastą wytrawiającą opisaną w przykładzie VII, paruje i płucze. Otrzymuje się czysto białe figury wytrawione, podczas gdy ta sama pasta wytrawiająca bez cyjanku cynku daje tylko wytrawienie o odcieniu szarym.

W podanej niżej tabeli zebrano kilka dalszych przykładów:

- a) Odcień wytrawień, przy użyciu hydrosiarczynowej pasty wytrawiającej według przykładu VII.
- b) Odcień wytrawień przy użyciu hydrosiarczynowej pasty wytrawiającej bez cyjanku cynku

B A R W N I K	Odcień wybarwienia na wiskozie	Odcień wytrawień po potraktowaniu		
		Fibroxem + octan miedzi	Cuprofixem	Tinofixem + octan miedzi
1. Bezpośredni szkarłat trwały B(Schultz Nr. 584)	szkarłatny	a) żółtawo- biały b) szaro- brunatny	taki sam taki sam	taki sam taki sam
2. Brunat kuprani- lowy R (Schultz Nr. 682)	brunatny	a) biały b) szary	taki sam taki sam	taki sam taki sam
3. Brunat bezpoś- redni M (Schultz Nr. 412)	brunatny	a) biały	taki sam	taki sam
4. Barwnik według patentu szwaj- carskiego nr. 199104	niebiesko- zielony	a) biały b) brunatny	taki sam taki sam	taki sam taki sam

Zamiast cyjanku cynku można w podanych wyżej przykładach używać równie dobrze innych związków cyjanowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytrawiania wybarwień, które otrzymano przy użyciu barwników azowych, zawierających miedź i dających się wytrawiać w stanie wolnym od metalu, znamienne tym, że przed, podczas lub po wytrawieniu znanymi hydrosiarczynowymi pastami wytrawiającymi na miejsca wytrawione lub

mające być wytrawionymi działa się środkami oddającymi jony cyjanowe.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienno tym, że do wytrawiania stosuje się pastę, zawierającą oprócz zwykłych składników środki oddające jony cyjanowe.
3. Sposób według zastrz. 1, 2, znamienne tym, że wytrawia się wybarwienia, które potraktowano środkami poprawiającymi trwałość i zawierającymi związki miedzi.

J. R. Geigy A. G.
Zastępca: G. Lauter
adwokat