

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

DOGP 3/60

Nr 32128

Kl. 8 m, 1/05

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt n/M.

Sposób barwienia sztucznych produktów z octanu celulozy rozpuszczalnego w chloroformie

Zgłoszono 26 maja 1939

Udzielono 21 sierpnia 1943

Pierwszeństwo: 28 maja 1938 (Niemcy)

Włókna, taśmy, błony i podobne produkty z octanu celulozy rozpuszczalnego w chloroformie dają się, zgodnie z doświadczeniem, z trudnością barwić barwnikami, które same przez się są odpowiednie do barwienia octanów celulozy. Dotyczy to również przypadku, w którym tego rodzaju produkty przez specjalną obróbkę zostały przystosowane do barwienia barwnikami innej klasy, np. produktów animalizowanych, przeznaczonych do barwienia kwaśnymi barwnikami do wełny. Tę słabą zdolność barwienia się albo zupełną niezdolność przyjmowania barwnika należy przypuszczalnie przypisać temu, że wymienione pochodne celulozy posiadają swoistą, słabo hydrofilową powierzchnię

zrogowaciałą, praktycznie biorąc nie posiadającą porów, a tym samym nie pozwalającą na wnikanie barwników posiadających przeważnie dużą cząsteczkę do wnętrza wzmiankowanych produktów.

Wiadomo już wprawdzie, że barwienie octanowego jedwabiu sztucznego, to znaczy produktów z octanów celulozy rozpuszczalnych w acetonie, można ułatwiać przez to, że do kąpeli barwarskich albo do past drukarskich dodaje się środków powodujących pęcznienie. Takie dodatki, stosowane w warunkach zwykłych do obróbki jedwabiu octanowego, nie prowadzą jednak do celu w przypadku niniejszym. Nieoczekiwanie wykryto jednak, że sztuczne produkty z octanu celulozy rozpusz-

czalnego w chloroformie dają się doskonale barwić, jeśli podda się je bardzo silnemu pęcznieniu i będzie się je barwiło w stanie spęcznionym. Aby osiągnąć ten wynik, należy pęcznienie wywoływać za pomocą mocnych środków spęczniających, np. 40%-owego kwasu octowego, ewentualnie w wyższych temperaturach, np. w temperaturach powyżej 50°C, a więc w warunkach, w których zwykły sztuczny jedwab octanowy ulega już całkowitemu rozpuszczeniu albo daleko posuniętemu rozpadowi. Okazało się, że właściwości produktu z octanu celulozy rozpuszczalnego w chloroformie, jak np. wytrzymałość, rozciągliwość itd., praktycznie biorąc przy takiej obróbce nie ulegają zmianie.

Po potraktowaniu środkiem spęczniającym produkty można barwić bezpośrednio na głębokie i pełne odcienie o dobrej trwałości. Zwłaszcza udaje się również barwić z dobrym wynikiem kwaśnymi barwnikami do wełny produkty, do których włączono środek animalizujący.

Produkty przed barwieniem można również całkowicie uwolnić od środka spęczniającego przez wypłukanie wodą, nie obniżając przez to dostrzegalnie ich zdolności barwienia się. Jeżeli jednak tak potraktowane produkty wysuszy się, to tracą one z powrotem swe spęcznienie w takim stopniu, że nie można ich już dobrze wybarwić.

Znaleziono jednakże sposoby, dzięki którym można zachować zdolność barwienia się produktów nawet po wysuszeniu ich. Jeżeli mianowicie silnie spęcznione produkty, które przez wymycie mogą być uwolnione od środka spęczniającego, potraktuje się środkiem utrwalającym spęcznienie, wtedy nawet po wysuszeniu produkty te wykazują dobrą zdolność barwienia się. Jako środki utrwalające spęcznienie stosuje się, np. roztwory soli kwasów organicznych, albo nieorganicznych i (albo) środków zwilżających, wolnych od grup

sulfonowych. Dzięki tej obróbce utrwała się w mniejszym lub większym stopniu stan spęcznienia warunkujący dobrą zdolność barwienia się. Jeżeli przed barwieniem albo podczas barwienia z powrotem wypłucze się z produktów środki utrwalające, to produkty te zostają głęboko zabarwione barwnikami. Jeżeli tak otrzymane wybarwienia wysuszy się, to produkty tracą bezpowrotnie stan spęcznienia, barwniki zostają mocno związane w produktach i wskutek tego wykazują doskonałą trwałość. Takie wybarwienia na materiale zanimalizowanym są np. we wszystkich przypadkach znacznie trwalsze, niż odpowiednie wybarwienia na wełnie. Tak więc np. wybarwienie, wytworzone zgodnie z wynalazkiem za pomocą żółceni amidowej *E*, wykazuje trwałość podczas folowania 4—5 (według normy niemieckiej komisji dla wyznaczania trwałości), podczas gdy podobne wybarwienie na wełnie wykazuje trwałość zaledwie 1—2. To samo dotyczy szeregu barwników, których wybarwienia na wełnie wykazują złą albo umiarkowaną trwałość w praniu i folowaniu.

Jak już wielokrotnie wspomniano, sposób według wynalazku ma szczególne znaczenie dla barwienia zanimalizowanych produktów z octanu celulozy rozpuszczalnego w chloroformie, to znaczy produktów, do których podczas wytwarzania ich włączono, np. przez dodanie do roztworu przedzalniczego, substancję o odczynie zasadowym, i które dzięki temu wykazują powinowactwo względem kwaśnych barwników do wełny. Sposobem według wynalazku niniejszego udaje się np. barwić włókna z octanu celulozy rozpuszczalnego w chloroformie, zarówno same, jak też łącznie z wełną na takie same odcienie za pomocą kwaśnych barwników do wełny. Na przykład przedzie się włókna trójacetylocelulozowe z dodatkiem substancji żywicowatej, zawierającej azot, tak otrzymana-

ne włókna traktuje się środkiem spęczniającym i ewentualnie środkiem utrwalającym spęcznienie według wynalazku i barwi kwaśnymi barwnikami do wełny. Włókna te przerabia się następnie z wełną na tkaninę albo wytwarza się z nich materiał dziany, a gotową tkaninę mieszaną albo mieszany materiał dziany można wtedy barwić na równe odcienie kwaśnymi barwnikami do wełny. Oczywiście można również w ten sposób otrzymywać efekty dwubarwne. Również i zanimalizowane włókna z acetylocelulozy można przerabiać z wełną na przykład na czesankę, przędzę, tkaninę, albo materiały dziane i przed barwieniem traktować je środkiem spęczniającym, który nie narusza wełny. Ten materiał mieszany daje się barwić na równy odcień kwaśnymi barwnikami do wełny. Jak już wspomniano, wybarwienia wytworzone na włóknach sztucznych znacznie przewyższają pod względem trwałości w praniu i w folowaniu wybarwienia otrzymywane na wełnie.

Oczywiście sposób według wynalazku można również z powodzeniem stosować do produktów drukowanych. Można np. tkaninę z włókien z trójoctanu celulozy względnie z animalizowanych włókien z trójoctanu celulozy zadrukować miejscami środkiem spęczniającym wymienionego typu, a następnie zabarwić odpowiednim barwnikiem, ewentualnie z zastosowaniem obróbki pośredniej środkiem utrwalającym spęcznienie. W obu przypadkach można otrzymywać wzory barwne na białym tle albo odwrotnie.

Przykład I. Włókno wytworzone sposobem przędzenia na mokro z octanu celulozy rozpuszczalnego w chloroformie (o zawartości kwasu octowego: 59—61%) przeprowadza się w sposób ciągły przez kąpiel zawierającą 60%-owy kwas octowy. Przy tym włókno mocno pęcznieje. Następnie wiązkę włókien odkwasza się przez wymycie wodą i barwi nierozpuszczalnym

w wodzie barwnikiem rozprószynowym. Jeżeli np. zastosuje się trwały błękit cellitowy B (Schultz Farbstofftabellen I tom dopełniający 1934, str. 75), to powstaje głębokobłękitne wybarwienie, podczas gdy bez opisaney obróbki spęczniającej włókno nie barwi się prawie wcale.

Jeżeli zwykły jedwab octanowy (o zawartości kwasu octowego 54—55%) potraktuje się w podobny sposób, to włókno całkowicie przechodzi do roztworu.

Przykład II. Włókno spęcznione według przykładu I i wymyte tnie się na kawałki i wprowadza do kąpeli zawierającej 10—30% soli nieorganicznej albo organicznej. Jako sole można stosować np., o ile na to pozwala ich rozpuszczalność, chlorki, bromki, jodki, siarczany, azotany, borany, fosforany, siarczyny, tiosiarczany oraz rodanki potasowców i wapniowców, dalej potasowcowe i wapniowcowe sole niższych kwasów tłuszczowych, a także mieszaniny wyżej wyszczególnionych soli. Po traktowaniu spęcznionych włókien przez 5—10 minut kąpielą solną, np. 20%-owym roztworem soli kuchennej, odwirowuje się i suszy. Po krótkim wymywaniu barwi się jak zwykle barwnikami cellitowymi, np. trwałą czernią cellitową BTN (Schultz Farbstofftabellen I tom dopełniający, 1934, str. 76). Wybarwienia, w przeciwieństwie do materiału początkowego, wykazują odcienie głębokie i nasycone.

Do kąpeli solnych w celu polepszenia jakości włókien w dotyku można w znany sposób dodawać środków preparacyjnych i zmiękczających.

Przykład III. Postępuje się, jak w przykładzie II, stosując jednak do utrwalania spęcznienia zamiast kąpeli solnej roztwór 5—50 g w litrze środka zwilżającego lub emulgującego, wolnego od grup sulfonowych, np. produktów działania zdolnych do reakcji amin trzeciorzędowych na podstawię bezwodniki kwasu bursztynowe-

go według patentu angielskiego nr 493442 albo produktów reakcji alkoholu olejowego względnie oleju rycynowego z nadmiarem tlenu etylenu.

Przykład IV. Włókna spęcznione według przykładu I traktuje się wtórnie kąpielą zawierającą 2—10% soli kuchennej oraz 0,05 do 0,5% środka zwilżającego, wolnego od grup sulfonowych. Otrzymane wyniki odpowiadają wynikom opisanym w przykładzie I—III.

Przykład V. Jedwab sztuczny o zawartości 59% kwasu octowego z octanu celulozy, otrzymany sposobem przedzenia na sucho, traktuje się w postaci pasm w ciągu 15—120 sekund w temperaturze 30°C 50%-owym kwasem octowym. Wymyty jedwab barwi się na głębokoczarny kolor trwałą czernią cellitonową BTN, podczas gdy jedwab nieobrobiony daje brudnobrunatną czernią. Oczywiście również i w tym przypadku można zastosować obróbkę wtórną spęcznionych włókien, jak w przykładzie II—IV.

Przykład VI. Do surowego roztworu trójoctanu celulozy dodaje się, jak opisano w patencie francuskim nr 830800, produktu reakcji benzenosulfonianu skrobi z aminą (5—15% w stosunku do octanu celulozy) i przedzie na włókna. Włókna te, pomimo obecności substancji zawierających azot, wykazują zaledwie ślad barwienia się kwaśnymi barwnikami do wełny.

Włókno przeciąga się następnie w sposób ciągły przez kąpiel z 60%-owego kwasu octowego w temperaturze 20°C przez 15—120 sekund, wymywa i jeszcze w stanie wilgotnym barwi się kwaśnymi barwnikami do wełny, np. żółcienia amidową (Schultz Farbstofftabellen tom I, 1931, nr 16). Otrzymane głębokie zabarwienie wykazuje dobrą trwałość. Na przykład uzyskuje się trwałość podczas folowania wynoszącą 4—5 (według norm niemieckiej komisji dla wyznaczania trwałości, 1935),

podczas gdy odpowiednie wybarwienie na wełnie wykazuje trwałość podczas folowania zaledwie 1—2. Tak samo zachowuje się szereg innych kwaśnych barwników do wełny, np. żółcień chinolinowa (Schultz Farbstofftabellen tom I, str. 1931 N. 918), kroceina brylantowa B (Schultz Farbstofftabellen I tom dopełniający 1934, nr 539) alizarynorubinol R (Schultz Farbstofftabellen tom I, 1931 N. 1/210), trwały fiolet do wełny B (Schultz Farbstofftabellen tom I, 1931 N. 974), bezpośredni błękit alizarynowy A (Schultz Farbstofftabellen tom II, 1932, str. 9), kwaśna czernią azowa 3 BL extra (Schultz Farbstofftabellen, I tom dopełniający str. 70) i inne.

Przykład VII. Surowy roztwór trójoctanu celulozy w lodowatym kwasie octowym zadany środkiem animalizującym, np. produktem reakcji chloroparafiny twardej z etylenodwuaminą, przedzie się sposobem przedzenia na mokro; otrzymane włókna spęcznia się w 60%-owym kwasie octowym w temperaturze 60°C przez 15 sekund, przemywa wodą i traktuje w ciągu 5 minut kąpielą solną, zawierającą 5% octanu sodowego, 2% rodanku amonowego, 2% zwykłego środka preparacyjnego oraz 0,5% estru dwuetyloaminometylowego kwasu izododecenylobursztynowego. Odwirowane i wysuszone włókno barwi się doskonale kwaśnymi barwnikami do wełny.

Przykład VIII. Włókno trójoctanowe, wytworzone według przykładu VI z dodatkiem środka animalizującego, spęcznia się w ciągu 30 sekund w temperaturze 10°C w 65%-owym kwasie octowym, do którego dodano około 2% związku chromowego, np. dwuchromianu sodowego albo octanu chromowego, i ewentualnie środka redukującego, takiego jak aldehyd mrówkowy albo glukoza. Wiazkę włókien odkwasa się i tnie na kawałki. Włókna obrobione kąpielą solną (zawierającą 8% octanu sodowego, 1% środka zwilżającego,

wolnego od grup sulfonowych, oraz 2% zwykłego środka preparacyjnego) suszy się i przerabia z wełną na przędę albo tkaninę. Taki produkt mieszany barwi się kwaśnymi barwnikami do wełny na odcienie jednorodne. Szczególnie odpowiednie są barwniki wywoływane chromem, barwniki do chromowania późniejszego albo barwniki metachromowe. Wybarwienia na włóknach sztucznych osiągają nie tylko równą trwałość w praniu, folowaniu i wobec potu, lecz także i pod względem trwałości wobec światła są równorzędne z wybarwieniami otrzymanymi na czystej wełnie.

Przykład IX. Sztuczny jedwab trójoctanowy, zawierający środek animalizujący, przerabia się z wełną w stosunku 1:1 na tkaninę. Tkaninę traktuje się w ciągu 15 sekund w temperaturze 20°C kąpielą zawierającą 60% kwasu octowego i 2% glukozy, odwirowuje, przemywa i jeszcze wilgotną barwi się barwnikami do wełny, np. błękitem antralanowym B (Schultz Farbstofftabellen, tom I dopełniający 1934, str. 68). Otrzymuje się jednorodne wybarwienia na obu rodzajach włókien. Szczególnie trwałe wybarwienia można otrzymywać stosując sole kwaśnych leukoestrów kwasu siarkowego barwników kadziowych, które również barwią oba rodzaje włókien na jednakowy odcień i jednakowo trwałe.

Przykład X. Postępuje się według przykładu IX, jednakże po spęcznieniu przeprowadza się jeszcze traktowanie solą. Również po wysuszeniu otrzymuje się na tak obróbiojonej tkaninie jednakowo dobre wybarwienie, jak według przykładu IX.

Przykład XI. Włókno, wytworzone według przykładu VIII, barwi się nierozpuszczalnym w wodzie barwnikiem rozproszonym, np. trwałym barwnikiem cellitonowym. Dzięki obecności substancji animalizującej zdolność ciągnięcia takich barwników na trójoctan nie zostaje zniesiona, lecz nieoczekiwanie znacznie wzrasta, tak

że np. kąpiele barwiarńskie zostają w znacznym stopniu wyciągnięte i otrzymane wybarwienia są głębsze od wybarwień na sztucznym jedwabiu octanowym o zawartości 54—55% kwasu octowego.

Przykład XII. Włókna z octanu celulozy rozpuszczalnego w chloroformie, wytworzone sposobem przedzenia na drodze suchej lub mokrej, drukuje się miejscami 60%-owym kwasem octowym, ewentualnie w obecności zagęstnika, a następnie barwi albo poddaje obróbce solnej i po wysuszeniu barwi barwnikami cellitowymi w temperaturze 70—80°C. Powstają włókna, wykazujące ciekawe efekty dwubarwne, ponieważ nieobrobione miejsca przyjmują barwnik słabo, natomiast miejsca obrobione przyjmują go mocno.

Przykład XIII. Przędzie się włókna trójoctanowe z dodatkiem środka animalizującego i postępuje z włóknami, jak opisano w przykładzie XII. Za pomocą barwników cellitowych, jak również za pomocą kwaśnych barwników do wełny, barwników chromowych itd. można otrzymywać włókna mieniące się.

Przykład XIV. Tkaninę wytworzoną z trójoctanu celulozy drukuje się w dowolne desenie pastą drukarską zawierającą 65% kwasu octowego, wymywa i barwi albo wymywa, poddaje obróbce solnej według przykładu VII i następnie barwi. Za pomocą odpowiednich barwników, np. trwałego barwnika cellitowego B, otrzymuje się ciemne desenie na jasnym tle.

Przykład XV. Tkaninę ze sztucznego jedwabiu trójoctanowego, zadanego środkiem animalizującym, drukuje się, jak opisano w przykładzie XIV. Jeżeli następnie wybarwi się ją barwnikami cellitowymi, to otrzymuje się efekty podobne, jak opisane w przykładzie XIV. Jeżeli natomiast wybarwi się kwaśnymi barwnikami do wełny albo barwnikami do chromowania, które rezerwują jedwab octanowy, to otrzyma się barwne desenie na białym tle.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób barwienia sztucznych produktów z octanu celulozy rozpuszczalnego w chloroformie, znamienny tym, że produkty te barwi się w stanie bardzo spęcznionym.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że produkty traktuje się silnym środkiem spęczniającym, a następnie środkiem utrwalającym spęcznienie i po następującym ewentualnie suszeniu barwi się.

3. Sposób według zastrz. 2, znamienny tym, że produkty traktuje się co naj-

mniej 30%-owym kwasem octowym albo równie mocnym środkiem spęczniającym, a następnie roztworem soli i (albo) roztworem środka zwilżającego, wolnego od grup sulfonowych i, ewentualnie po wysuszeniu barwi się.

4. Sposób według zastrz. 1—3, znamienny tym, że produkty zanimalizowane barwi się kwaśnymi barwnikami do wełny.

I. G. F a r b e n i n d u s t r i e
A k t i e n g e s e l l s c h a f t
Zastępca: M. Skrzypkowski
rzecznik patentowy