

URZĄD PATENTOWY
w WARSZAWIE
DCCp 7/60
OPIS PATENTOWY

Nr 30451

Kl. 8 n, 1/03

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Bazyleja

Sposób wytwarzania zabarwień

Zgłoszono 9 lipca 1938

Udzielono 9 marca 1942

Pierwszeństwo: 10 lipca 1937 dla zastrz. 1, 2, 3; 10 lutego 1938 dla zastrz. 4 (Szwajcaria)

W patentach nr 28 774 i 29 004 opisano rozpuszczalne w wodzie pochodne acylowe barwników trudnorozpuszczalnych, zawierające w grupie acylowej grupę warunkującą rozpuszczalność w wodzie. W patentach tych podano, że tego rodzaju pochodne stosuje się do wytwarzania zabarwień w ten sposób, iż traktuje się je na podłożu, jak np. na włóknach roślinnych, środkami zmydlającymi. Okazało się jednak, że tego rodzaju pochodne acylowe rozpuszczając się podczas zmydlania mogą w stopniu większym lub mniejszym oddzielać się od włókien (puszczać). Zdarza się to zwłaszcza w tym przypadku, gdy powinowactwo do podłoża nowych tych pochodnych o charakterze estru nie jest mocno zaznaczone. Podczas gdy to powinow-

wactwo względem pewnych podłoży, jak np. wyrobów włókienniczych pochodzenia zwierzęcego, jako to wełny i jedwabiu, jest stosunkowo wyraźne, to jednak względem podłoży pochodzenia roślinnego, jak np. wyrobów włókienniczych z celulozy (termin ten obejmuje zarówno celulozę regenerowaną, jak i naturalną), jest mniejsze. W tych przypadkach jest rzeczą konieczną skutecznie traktowanie środkami zmydlającymi w warunkach ostrzejszych w odniesieniu do stężenia jonów wodorotlenowych w cieczy zmydlającej. Dzięki temu unika się podczas zmydlania częściowego rozpuszczania się i oddzielania od włókien rozpuszczalnych w wodzie soli produktów o charakterze estru pod działaniem cieczy zmydlającej. Tego rodzaju sposób pracy

nie zawsze prowadzi do całkowicie zadowalających wyników i wykazuje pewne niedogodności, gdy podłoże lub zabarwienia końcowe są wrażliwe na działanie ługów żrących.

Wykryto, że przy doborze odpowiednich warunków można zredukować do minimum oddzielanie się (puszczanie) od podłoża rozpuszczalnych w wodzie pochodnych acylowych podczas zmydlania, tak iż pod względem czasu działania cieczy zmydlającej i stężenia w niej jonów wodorotlenowych można dobrać dla zmydlania najkorzystniejsze warunki w stosunku do podłoża, wrażliwości barwników na działanie zasad i do stosowania takiej lub innej aparatury. Warunki te np. wyrażają się tym, że pracę prowadzi się w obecności rozpuszczalnych w wodzie soli, które zmniejszają rozpuszczalność produktów o charakterze estru na włóknie, bądź też stosuje się te sole w ilościach większych, albo przez podwójną przemianę produkty o charakterze estru przeprowadza się w sole trudnorozpuszczalne. W pierwszym przypadku wchodzi w grę sole, jak chlorek lub siarczan sodowy, chlorek amonowy, chlorek potasowy, siarczan potasowy, siarczan amonowy i chlorek magnezowy (chlorek magnezowy najkorzystniej w obecności soli amonowych, np. chlorku amonowego). Tego rodzaju sole można stosować jednocześnie jako środki zmydlające; zdarza się to wówczas, gdy stosuje się sole reagujące zasadowo, jak np. fosforany lub węglany potasowcowe. W drugim przypadku wchodzi w grę (najkorzystniej) chlorek barowy, chlorek wapniowy, azotan barowy, chlorek cynkowy, siarczan amonowy itd. Pracę można prowadzić również i w ten sposób, że unika się stosowania kąpieli przy traktowaniu środkami zmydlającymi. Można to osiągnąć np. przez traktowanie parami zasadowymi, jak to amoniakiem gazowym lub aminami organicznymi w postaci pary.

Stosuje się najkorzystniej wodne kąpiele o stężeniu jonów wodorotlenowych odpowiadającym w przybliżeniu 1/10 do 1/1 normalnych roztworów wodorotlenków potasowcowych; najkorzystniej stosuje się 1/10 do 1/5 n ług sodowy; jeśli to jest pożądane, można stosować większe stężenia ługów żrących.

Kąpiele do traktowania mogą zawierać ponadto inne dodatki zależnie od rodzaju tkaniny lub barwników, ewentualnie stosowanych dodatkowo i utrwalanych na włóknie innymi metodami, albo też spowodowane innymi względami, jak np. środek zwilżający, środek upłynniający, zagęstnik, środek utleniający itd.

Niniejszy sposób pracy nie ogranicza się tylko do produktów wytwarzanych według patentów nr 28 774 i 29 004, lecz nadaje się w ogóle przy użyciu rozpuszczalnych w wodzie acylowych pochodnych barwników trudnorozpuszczalnych, zawierających w reszcie acylowej grupę warunkującą rozpuszczalność w wodzie, jak np. produkty według patentu nr 30 310. Nadaje się on zarówno do farbiarstwa w znaczeniu ściślejszym, jak i do drukarstwa.

Przykład I. Wytwarza się następującą pastę drukarską:

80 g produktu reakcji sulfochlorku kwasu *m*-benzoesowego z barwnikiem azowym z dwuazowanej 3-chloroaniliny i anilidu kwasu 2,3-oksy-naftoesowego,

150 g tiowoduglikolu,

240 g wody,

500 g obojętnego zagęstnika skrobiowo-tragantowego i

30 g roztworu fosforanu trójsodowego 1 : 2.

1000 g

Pastę tę nadrukowuje się na materiale, który może się składać z bawełny, jedwa-

biu sztucznego lub celulozy regenerowanej, jedwabiu naturalnego lub wełny albo z mieszaniny dwóch lub więcej tego rodzaju włókien, suszy i traktuje parą w aparacie Mather-Platta w ciągu 5—10 minut oraz przeciąga druk w temperaturze pokojowej przez w przybliżeniu nasycony roztwór soli kuchennej, zawierający w litrze 6—7 g wodorotlenku sodowego, wyżyma lekko i pozostawia w stanie zwiniętym lub złożonym w temperaturze pokojowej w ciągu 1—2 godzin. Następnie druk płucze się na zimno, odkwasza na gorąco, płucze i mydli w ciągu 10—15 minut w temperaturze wrzenia. Otrzymuje się intensywny lśniący pomarańczowoczerwony druk.

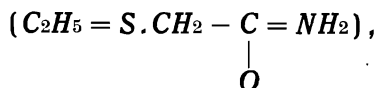
Żółty druk otrzymuje się zastępując 80 g produktu reakcji sulfochlorku kwasu *m*-benzoesowego z barwnikiem azowym z dwuazowanej 3-chloroaniliny i anilidu kwasu 2,3-oksynaftoesowego 80 gramami produktu reakcji sulfochlorku kwasu *m*-benzoesowego z trzecionzędowym produktem kondensacji 1 mola cyjanochlorku, 2 moli α -aminoantrachinonu i 1 mola aniliny.

Przykład II. Wytwarza się następującą pastę drukarską:

60 g produktu reakcji kwasu chlorku benzoylosulfonowego z barwnikiem azowym z dwuazowanej 2,5-dwuchloroaniliny i *o*-anizydydu kwasu 2,3-oksynaftoesowego,

260 g wody,

150 g amidu kwasu *S*-etylotioglikolowego



500 g obojętnego zagęstnika skrobiowotragantowego i

30 g roztworu fosforanu trójsodowego 1 : 2.

1000 g

Pastę tę nadrukowuje się na krepie wiskozowej, suszy i traktuje parą w aparacie Mather-Platta w ciągu 5—10 minut, po czym tkaninę traktuje się w kadzi z motowidłem w ciągu 5 minut w temperaturze 25° w przybliżeniu nasyconym roztworem soli kuchennej lub siarczanu sodowego, zawierającym w litrze 6—7 g wodorotlenku sodowego. Następnie zadrukowaną tkaninę płucze się, odkwasza, ponownie płucze i mydli w temperaturze 70°. Otrzymuje się żywy szkarłatnoczerwony druk.

Przykład III. Wytwarza się następującą pastę drukarską:

60 g produktu reakcji sulfochlorku kwasu *m*-benzoesowego z barwnikiem azowym z dwuazowanego 4-(4'-metrylo) - fenoksyacetyloamino - 2,5-dwumetoksy-1-aminobenzenu i 3-nitroanilidu kwasu 2,3-oksynaftoesowego,

140 g wody,

150 g tiodwuglikolu,

100 g mocznika,

500 g obojętnego zagęstnika skrobiowotragantowego i

50 g roztworu fosforanu trójsodowego 1 : 4.

1000 g

Pastę drukuje się na satynie wiskozowej lub materiale, który może być wytworzony z bawełny albo z mieszaniny bawełny z jedwabiem sztucznym z celulozy regenerowanej, suszy i traktuje parą w aparacie Mather-Platta w ciągu 5—10 minut, po czym tkaninę traktuje w kadzi z motowidłem w ciągu 5 minut w temperaturze 25° roztworem wodnym, zawierającym w litrze 10 g krystalicznego chlorku barowego i 10 g wodorotlenku sodowego. Następnie druk płucze się, jak opisano powyżej, odkwasza i mydli. Otrzymuje się intensywny i trwały fioletowy druk.

Postępuje się podobnie i z innymi włóknami, jak jedwabiem, wełną lub mieszaniną tego rodzaju włókien z włóknami wymienionymi w ustępie poprzednim.

Chlorek barowy można ewentualnie zastąpić chlorkiem wapniowym, azotanem strontowym lub chlorkiem magnezowym (w obecności chlorku amonowego). Również i wodorotlenek sodowy można zastąpić wodorotlenkiem potasowym.

Można ewentualnie stosować większe ilości ługów żrących.

Przykład IV. Przygotowuje się następującą pastę drukarską:

- a) 80 g produktu reakcji sulfochlorku kwasu *m*-benzoesowego z barwnikiem azowym z dwuazowanej 3-chloroaniliny i anilidu kwasu 2,3-oksynaftoesowego,

270 g wody,

50 g mocznika,

50 g rezorcyny i

550 g obojętnego zagęstnika skrobiowo-tragantowego.

1000 g

- b) 150 g 20% pasty czterobromoindyga,
650 g zagęstnika potasowego,
80 g formaldehydosulfoksylanu sodowego,
80 g mocznika i
40 g wody

1000 g

Powyżej wspomniany zagęstnik potasowy posiada skład następujący:

110 g skrobi pszennej,

170 g wody,

250 g zagęstnika tragantowego [60/1000],

200 g gumy brytyjskiej,

170 g węglanu potasowego i

100 g gliceryny

1000 g

Obie farby drukuje się jednocześnie za pomocą maszyny dwuwalcowej na materiale bawełnianym, suszy, traktuje parą w aparacie Mather-Platta w ciągu 5 — 10 minut i zadrukowany materiał traktuje w kadzi z motowidłem w ciągu 5 minut w temperaturze 25° roztworem wodnym, zawierającym w litrze 7 g wodorotlenku sodowego i 2 g dwuwęglanu sodowego obok 200 względnie 300 g chlorku sodowego lub potasowego albo 10 — 20 g krystalicznego chlorku barowego. Zamiast 7 g wodorotlenku sodowego można stosować również 50 — 100 cm³ stężonego roztworu amoniaku.

Następnie materiał bawełniany płucze się, jak opisano powyżej, odkwasza i mydli. Otrzymuje się trwały, żywy pomarańczowy i niebieski druk podwójny.

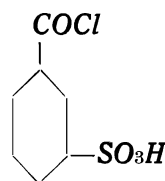
Przykład V. Tkaninę bawełnianą, zadrukowaną i traktowaną parą jak w przykładzie I, przeciąga się w temperaturze pokojowej w ciągu 3 minut przez wodny roztwór zawierający w litrze 200 g chlorku sodowego i 15 g wodorotlenku sodowego.

Następnie płucze się na zimno i druk wykańcza, jak opisano powyżej.

Otrzymuje się lśniący pomarańczowy druk.

Przykład VI. Wytwarza się następującą pastę drukarską:

80 g produktu reakcji kwasu *m*-benzoylochloro-sulfonowego



z barwnikiem azowym z 4-(4'-metylo)-fenoksyacetyloamino-2,5-dwuetoksy-1-aminobenzenu i anilidu kwasu 2,3-oksynaftoesowego,

120 g wody,
150 g tiowuglikolu,
100 g mocznika,
500 g obojętnego zagęstnika skrobiowo-
tragantowego i
50 g roztworu fosforanu trójsodowego

1000 g

Drukuje się krepę wiskozową, suszy, traktuje parą w aparacie Mather-Platta w ciągu 5—10 minut i przeciąga druk w temperaturze pokojowej przez 15%-owy roztwór fosforanu trójsodowego, zawierający w litrze ponadto 50 g chlorku sodowego, wyżyma lekko i pozostawia druk przez kilkanaście godzin w stanie zwiniętym lub złożonym w temperaturze pokojowej. Następnie druk wykańcza się, jak opisano powyżej. Otrzymuje się intensywny niebieski druk na jedwabiu sztucznym.

Przykład VII. Tkaninę z jedwabiu sztucznego, zadrukowaną i traktowaną parą jak w przykładzie II, przeciąga się w temperaturze pokojowej przez nasycony roztwór węglanu sodowego, zawierający w litrze 2 g wodorotlenku sodowego, wyżyma lekko i w stanie zwiniętym lub złożonym pozostawia przez kilkanaście godzin w spoczynku. Następnie druk wykańcza się, jak opisano powyżej. Otrzymuje się intensywny, żywy szkarłatnoczerwony druk.

Przykład VIII. 10 części wagowych celulozy bielonej miele się z 500 częściami wagowymi wody. Do utworzonej masy dodaje się rozpuszczone w 50 częściach wagowych wody 0,8 części wagowych produktu reakcji chlorku sulfobenzoylowego z barwnikiem azowym z dwuazowanego eteru 4,4'-dwuchloro-2-amino-dwuftenylowego i o-anizydydu kwasu 2,3-oksynaftoesowego i dokładnie miesza. Następnie do tego dodaje się 0,5 części objętościowej 36%-owego roztworu wodorotlenku sodowe-

go, który uprzednio był rozcieńczony 5 częściami wagowymi wody, miesza ponownie i dodaje 5 części wagowych 20%-owego roztworu chlorku barowego. Po wymieszaniu masę klei się przez dodanie 3 części objętościowych 20%-owego roztworu siarczanu glinowego i 3 części objętościowych 5%-owego roztworu żywicy. Wody ociekowe są całkowicie przezroczyste i papier jest zabarwiony na trwały czerwony kolor.

Przykład IX. 5 części wagowych produktu reakcji jednosulfochlorku kwasu benzoowego z barwnikiem azowym z dwuazowanego eteru jednobenzoylo-2,5-dwuaminohydrochinonodwuetylowego i anilidu kwasu 2,3-oksynaftoesowego, 30 części wagowych wody, 50 części wagowych zagęstnika skrobiowo-tragantowego i 15 części wagowych tiowuglikolu przerabia się na pastę drukarską. Pastę tę drukuje się na tkaninie, która może się składać z bawełny, jedwabiu sztucznego z celulozy regenerowanej, jedwabiu naturalnego, wełny lub z mieszaniny tego rodzaju włókien, i suszy. Po traktowaniu parą w ciągu 5—8 minut w aparacie Mather-Platta tkaninę poddaje się w ciągu 3—5 minut działaniu atmosfery zawierającej wilgotny amoniak gazowy w temperaturze 80—100°, po czym płucze się i mydli. Otrzymuje się trwały intensywny niebieski druk.

Żółte druki tworzą się, jeśli w farbie drukarskiej zastąpi się 5 części wagowych produktu reakcji jednosulfochlorku kwasu benzoowego z barwnikiem azowym z dwuazowanego eteru jednobenzoylo-2,5-dwuaminohydrochinonodwuetylowego i anilidu kwasu 2,3-oksynaftoesowego 8 częściami wagowymi produktu reakcji jednosulfochlorku kwasu benzoowego z trzeciorzędowym produktem kondensacji 1 mola cyjanochlorku z 2 molami α -aminoantrachinonu i 1 molem aniliny.

Przykład X. Wytwarza się następującą pastę drukarską:

80 g produktu reakcji sulfochlorku kwasu benzoesowego z barwnikiem azowym z dwuazowanej 2,5-dwuchloroaniliny i *o*-anizydydu kwasu 2,3-oksynaftoesowego,

170 g wody,

100 g mocznika,

150 g tiowoduglikolu i

500 g obojętnego zagęstnika skrobiowo-tragantowego

1000 g

Farbę drukuje się na tkaninie z jedwabiu wiskozowego, suszy, traktuje parą w aparacie Mather-Platta w ciągu 5—10 minut i tkaninę przeciąga w ciągu 5—10 minut przez komorę zawierającą wilgotny amoniak gazowy w temperaturze 30—40°. Po wypłukaniu tkaninę się mydli. Otrzymuje się intensywny, nadzwyczaj dobrze utrwalony szkarłatnoczerwony druk.

Podobny wynik otrzymuje się, jeśli traktowaną parą tkaninę podda się w temperaturze pokojowej przez pewien czas działaniu atmosfery amoniaku.

Przykład XI. Wytwarza się następującą pastę drukarską:

80 g produktu reakcji sulfochlorku kwasu *m*-benzoesowego z barwnikiem z dwuazowanej *m*-chloroaniliny i anilidu kwasu 2,3-oksynaftoesowego,

270 g wody,

150 g tiowoduglikolu i

500 g obojętnego zagęstnika skrobiowo-tragantowego

1000 g

Po nadrukowaniu tą pastą tkaniny bawełnianej suszy się ją, traktuje parą w ciągu 5—10 minut w aparacie Mather-Platta, następnie tkaninę przeciąga w temperaturze 100° w ciągu 3—4 minut przez

atmosferę zawierającą parę etylenodwuminy, po czym tkaninę płucze się i mydli; otrzymuje się nadzwyczaj utrwalony pomarańczowy druk.

Podobny wynik otrzymuje się, jeśli do pary wodnej doda się innych lotnych zasad organicznych, jak etyloaminy, dwuetyloaminy, trójetyloaminy, propyloaminy itd.

Przykład XII. Wytwarza się następujące dwie pasty drukarskie:

A. 80 g produktu reakcji sulfochlorku kwasu *m*-benzoesowego z barwnikiem azowym z dwuazowanego eteru 4,4'-dwuchloro-2-amino-1,1'-dwufenylowego i *o*-anizydydu kwasu 2,3-oksynaftoesowego,

270 g wody,

150 g tiowoduglikolu i

500 g obojętnego zagęstnika skrobiowo-tragantowego

1000 g

B. 150 g zieleni cybanonowej G — podwójne ciasto (tablice barwników Schultza 7 wydanie, nr 1281),

650 g zagęstnika potaszowego,

80 g formaldehydosulfoksyłanu sodowego,

80 g mocznika i

40 g wody

1000 g

Obie farby nadrukowuje się jednocześnie na materiale bawełnianym, suszy, traktuje parą w aparacie Mather-Platta w ciągu 5—10 minut i potem przeciąga druk w ciągu 5—10 minut w temperaturze 30—40° przez atmosferę zawierającą wilgotny amoniak gazowy. Następnie płucze się, ewentualnie odkwasza, jeszcze raz przemywa i mydli gotując.

Otrzymuje się bardzo trwałą, żywy zielonoczerwony druk dwubarwny.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania zabarwień za pomocą rozpuszczalnych w wodzie pochodnych acylowych barwników trudno-rozpuszczalnych, zawierających w grupie acylowej grupę warunkującą rozpuszczalność w wodzie, przez traktowanie tychże środkami zmydlającymi i przy takim doborze warunków, iż nawet, gdy zmydlenie odbywa się w warunkach łagodnych w stosunku do stężenia jonów wodorotlenowych, nie następuje rozpuszczenie się i oddzielenie od podłoża rozpuszczalnych w wodzie pochodnych acylowych przed zmydleniem ich, znamienny tym, że jako środek zmydlający stosuje się roztwory zmydlają-

ce, zawierające sole metali potasowcowych w ilości co najmniej 10%.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tym, że jako środek zmydlający stosuje się roztwory zmydlające, zawierające obojętne sole metali wapniowcowych.

3. Sposób według zastrz. 1—2, znamienny tym, że zmydlenie przeprowadza się tak, że towar napojony roztworem zmydlającym pozostawia się w spoczynku.

4. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tym, że jako środek zmydlający stosuje się pary działające zasadowo.

Gesellschaft
für Chemische Industrie
in Basel

Zastępca: M. Skrzypkowski
rzecznik patentowy