

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y PATENTU TYMCZASOWEGO

72 786

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Kl. 22a, 67/00

Zgłoszono: 07.04.1970 (P. 139846)

MKP C09b 67/00

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 15.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 23.12.1974

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: Józef Mielicki, Janina Szwarz, Alina Matusiak

Uprawniony z patentu tymczasowego: Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Przemysłu Barwników,
Zgierz (Polska)

Środek do barwienia i drukowania włókien celulozowych

Przedmiotem wynalazku jest środek do barwienia i drukowania włókien celulozowych na drodze wytwarzania na włóknie turkusów, błękitów o różnym odcieniu, fioletów, granatów, brunatów i czerni ftalocyjaninowych i pokrewnych tetraazaporfinowych.

Dotychczas znane były różne typy środków, służących do wytwarzania na włóknie ftalocyjaniny miedziowej, barwiącej włókno na kolor błękitny. Znane są np. środki, zawierające aminoiminoizindoleninę i różne substancje obojętne. Stosowanie takich środków wymaga jednak przygotowywania kąpeli farbiarskich lub farb drukarskich za każdym razem z poszczególnych składników, to jest preparatu, związku miedzi, rozpuszczalnika, amoniaku oraz substancji obojętnych, jak np. mocznika. W warunkach technicznych taki sposób postępowania powoduje różnice w efektach kolorystycznych, uzyskiwanych w poszczególnych partiach barwienia i drukowania, powstałe wskutek różnych stosunków miedzi do aminoiminoizindoleniny w poszczególnych kąpielach farbiarskich lub farbach drukarskich.

Znane są także środki o nieujawnionym składzie, zawierające tak zwane prekursory ftalocyjaniny, to jest niskocząsteczkowe związki, z których może powstać ftalocyjanina oraz bliżej nieokreślone związki metali, prawdopodobnie połączenia metali z aminoiminoizindoleniną.

Oprócz wymienionych wyżej środków znane są również środki, stanowiące gotową mieszaninę 1-amino-3-iminoizindoleniny lub 1,3-dwuiminoizindoleniny albo ich soli, np. azotanu, węglań węglań fosforanu, z trudno rozpuszczalnym związkiem miedzi albo z takim połączeniem, w którym miedź jest dostatecznie mocno związana z resztą cząsteczki, a mianowicie w taki sposób, aby podczas przygotowywania kąpeli farbiarskiej względnie farby drukarskiej oraz podczas napawania lub drukowania włókien nie nastąpiło pod wpływem panującej w czasie tych procesów temperatury 20–80° odszczepienie miedzi i utworzenie trudno rozpuszczalnego kompleksu miedziowego z 1-amino-3-iminoizindoleniną lub 1,3-dwuiminoizindoleniną albo przedwczesne powstanie ftalocyjaniny miedziowej, które w tych warunkach nie wiążą się w sposób trwały z włóknem, powodując powstawanie słabszych i nierównych efektów kolorystycznych. Oprócz wymienionych wyżej połączeń środki te mogą również zawierać drobno zmielony obojętny związek nieorganiczny lub organiczny albo związki powierzchniowo czynne hydrotropowe lub obojętne sole względnie dyspergatory. Za pomocą opisanych wyżej

środków otrzymuje się na włóknie trwałe niebieskie zabarwienie.

Przedmiotem wynalazku jest środek stanowiący dobrze rozdrobnioną mieszaninę jednego lub kilku różnych związków, których jedną z postaci tautomerycznych przedstawia ogólny wzór 1, w którym A oznacza jedno z ugrupowań, przedstawionych za pomocą wzoru 2 lub za pomocą ogólnego wzoru 3, w którym wszystkie podstawniki a, b, c i d oznaczają atomy wodoru albo jeden z podstawników a, b, c i d oznacza atom chlorowca, grupę nitrową, acyloaminową lub fenylową, a pozostałe spośród podstawników a, b, c i d oznaczają atomy wodoru albo dobrze rozdrobnioną mieszaninę soli omówionych wyżej związków, jak azotan, węglan, fosforan, octan, z trudno rozpuszczalnymi związkami metali lub takimi związkami metali, w których metal jest tak mocno związany, że nie ulega odszczępieniu w temperaturze przygotowywania i stosowania kąpieli farbiarskiej lub farby drukarskiej, wynoszącej 20–80°, ewentualnie z obojętnymi związkami nieorganicznymi lub organicznymi albo z dyspergatorami lub środkami hydrotropowymi. W przypadku, gdy omawiany środek zawiera związek o ogólnym wzorze 1, w którym A oznacza ugrupowanie o ogólnym wzorze 3, w którym wszystkie podstawniki a, b, c i d oznaczają atomy wodoru, w skład środka wchodzi związek niklu lub kobaltu, a w przypadku, gdy środek ten zawiera związek o ogólnym wzorze 1, w którym A oznacza ugrupowanie o wzorze 2 lub ugrupowanie o ogólnym wzorze 3, w którym jeden z podstawników a, b, c i d oznacza atom chlorowca, grupę nitrową, acyloaminową lub fenylową, a pozostałe spośród podstawników a, b, c i d oznaczają atomy wodoru lub gdy środek zawiera kilka różnych związków o ogólnym wzorze 1, w skład środka wchodzi związek miedzi, niklu lub kobaltu. Stosunek równoważnikowy metalu zawartego w omawianym środku do wymienionych wyżej związków, których jedną z postaci tautomerycznych przedstawia wzór ogólny 1, wynosi 1 : 4,2 do 1 : 6.

Jako trudno rozpuszczalne związki metali (miedzi, niklu i kobaltu) środek według wynalazku zawiera wodorotlenki tych metali, ich węglany, zasadowe węglany, zasadowe octany, tlenochlorek miedzi. Jako związki tych metali, trudno oddające miedź w temperaturze 20–80° omawiany środek zawiera sole tych metali oraz słabych kwasów organicznych takich, jak kwas octowy, mrówkowy, propionowy, masłowy albo związki kompleksowe tych metali ze słabymi kwasami organicznymi, jak kwas mlekowy, salicylowy, wersenowy (etylenodwuaminooctowy), N-alkilo-N-alkanoloaminooctowy, N-alkiloaminooctowy, N,N-dwualkiloaminooctowy, N-fenyloaminooctowy, N-fenylo-N-alkiloaminooctowy i inne o stałej nietrwałości mniejszej, niż $K = 2,5 - 3 \times 10^{-3}$. Związki kompleksowe o większej stałej nietrwałości oddają zbyt łatwo metal, powodując powstawanie w kąpieli farbiarskiej lub farbie drukarskiej w temperaturze 20–80° trudno rozpuszczalnych połączeń ze związkami o ogólnym wzorze 1, a nawet przedwczesne utworzenie barwnika.

W przypadku, gdy słaby kwas, którego związek kompleksowy z metalem wchodzi w skład omawianego środka, jest ciałem stałym, jak np. kwas salicylowy, wersenowy, N-metylo-N-etanolaminooctowy i inne stosuje się zamiast kompleksu z metalem mieszaniny tych kwasów ze stechiometrycznymi ilościami wodorotlenków, węglanów, zasadowych węglanów i octanów metali.

Oprócz wymienionych wyżej związków, których jedną z postaci tautomerycznych przedstawia ogólny wzór 1 oraz związków miedzi, niklu, czy kobaltu, środek będący przedmiotem wynalazku może zawierać obojętne związki organiczne lub nieorganiczne w takiej ilości, aby wybarwienia lub wydruki uzyskane przy użyciu tego środka odpowiadały barwę i stężeniem wybarwieniom lub wydrukowi uzyskanym przy użyciu odpowiedniego wzorca. Ilości te wahają się w granicach 0–50% wagowych w stosunku do ilości związków o ogólnym wzorze 1.

Jako związki obojętne dodawane do środka według wynalazku mogą być stosowane sole nieorganiczne, jak chlorek sodowy, siarczan sodowy, węglan amonowy, kwaśny węglan amonowy, związki organiczne jak mocznik, urotropina, sól sodowa kwasu N-benzylsulfanilowego, sole sodowe kwasów butylonaftalenosulfonowych, sól sodowa kwasu dwunaftylometanodwusulfonowego oraz inne związki hydrotropowe, powierzchniowoczynne lub obojętne sole albo dyspergatory o konsystencji stałej.

Składniki środka powinny być dobrze rozdrobnione i wymieszane, aby łatwo rozpuszczały się w kąpielach farbiarskich lub farbách drukarskich.

W zależności od stosunku ilościowego związków o ogólnym wzorze 1 i od rodzaju metalu, zawartego w środku według wynalazku, otrzymuje się bardzo trwałe wybarwienia i wydruki (trwałości na światło rzędu 7–8) od turkusowego poprzez różne odcienie błękitów, fioleto- i granaty i brunaty do czerni.

Wynalazek ilustrują, nie ograniczając zakresu jego stosowania, następujące przykłady, w których części oznaczają części wagowe:

Przykład I. Środek o składzie: 100 części wodorotlenku miedziowego i 900 części 4,7-dwutia-4,5,6,7-czterohydro-1-amino-3-imino-izoindoleniny, dający fioletowobrunatne wybarwienia.

Przykład II. Środek o składzie: 250 części octanu niklowego krystalicznego, dobrze zmielonego, 750 części 1-amino-3-iminoizoindoleniny, 300 części mocznika, dający wybarwienia turkusowe.

Przykład III. Środek o składzie: 200 części salicylanu miedziowego obojętnego, 800 części 4-nitro-1-amino-3-iminoizoindoleniny i 250 części węglanu amonowego, dający wybarwienia niebieskozielone.

Przykład IV. Środek o składzie: 370 części octanu miedziowego krystalicznego, dobrze zmielonego,

290 części 1-amino-3-iminoizindoleniny, 555 części 4,7-dwutia-4,5,6,7-czterohydro-1-amino-3-iminoizindoleniny i 240 części chlorku sodowego, dający wybarwienia czerwono granatowe.

Przykład V. Środek o składzie: 450 części ftalanu miedziowego obojętnego, 880 części 1-amino-3-iminoizindoleniny, 750 części 4,7-dwutia-4,5,6,7-czterohydro-1-amino-3-iminoizindoleniny i 400 części siarczanu sodowego, dający wybarwienia niebiesko granatowe.

Przykład VI. Środek o składzie: 245 części mleczanu miedziowego, 650 części 1-amino-3-iminoizindoleniny i 90 części 4,7-dwutia-4,5,6,7-czterohydro-1-amino-3-iminoizindoleniny, dający czerwono błękitne wybarwienia.

Przykład VII. Środek o składzie: 110 części zasadowego węglanu miedziowego i 1350 części 5-fenyl-1-amino-3-iminoizindoleniny, dający żywe zielone wybarwienia.

Przykład VIII. Środek o składzie: 350 części kompleksu miedziowego kwasu N-metylo-N-etanolamino octowego, 900 części 5-acetyloamino-1-amino-3-iminoizindoleniny i 125 części soli sodowej kwasu butylonaftalenosulfonowego, dający zielone wybarwienia.

Przykład IX. Środek o składzie: 390 części kompleksu miedziowego kwasu N-fenyl-N-metyloamino octowego, 555 części 4,7-dwutia-4,5,6,7-czterohydro-1-amino-3-iminoizindoleniny i 400 części 5-acetyloamino-1-amino-3-iminoizindoleniny, dający obojętną czerń, a w rozcieńczeniu szarzeń.

Przykład X. Środek o składzie: 415 części kompleksu miedziowego kwasu etylenodwuaminoczątero octowego, 1500 części 4,7-dwutia-4,5,6,7-czterohydro-1-amino-3-iminoizindoleniny, 440 części 5-fenyl-1-amino-3-iminoizindoleniny i 350 części soli sodowej kwasu dwunaftylo metanodwusulfonowego, dający fioletowo brunatne wybarwienia.

Przykład XI. Środek o składzie: 140 części kwasu salicylowego, 100 części wodorotlenku miedziowego, 450 części 1-amino-3-iminoizindoleniny, 670 części 5-fenyl-1-amino-3-iminoizindoleniny i 70 części soli sodowej kwasu N-benzylsulfanilowego, dający turkusowe wybarwienia.

Przykład XII. Środek o składzie: 260 części N-metylo-N-etanolamino octowego, 110 części zasadowego węglanu miedziowego, 370 części 4,7-dwutia-4,5,6,7-czterohydro-1-amino-3-iminoizindoleniny i 570 części 5-nitro-1-amino-3-iminoizindoleniny, dający zielono kawo granatowe wybarwienia.

Przykład XIII. Środek o składzie: 270 części kompleksu miedziowego kwasu N-dwumetyloamino octowego, 900 części 5-chloro-1-amino-3-iminoizindoleniny i 220 części kwaśnego węglanu amonowego, dający zielono kawo błękitne wybarwienia.

Przykłady XIV–XXV odpowiadają kolejno przykładom I i III–XIII, lecz przedstawione w nich środki zawierają zamiast związków miedzi równoważne ilości analogicznych związków niklu:

Przykład XIV. Środek odpowiadający przykładowi I, zawierający wodorotlenek niklawy, dający wybarwienia fioletowo brunatne.

Przykład XV. Środek odpowiadający przykładowi III, zawierający salicylan niklawy obojętny, dający niebieskawo zielone wybarwienia.

Przykład XVI. Środek odpowiadający przykładowi IV, zawierający octan niklawy krystaliczny, dający wybarwienia niebieskawo czerwone, a w rozcieńczeniu szare.

Przykład XVII. Środek odpowiadający przykładowi V, zawierający ftalan niklawy obojętny, dający granatowe wybarwienia.

Przykład XVIII. Środek odpowiadający przykładowi VI, zawierający mleczan niklawy, dający zielono kawo błękitne wybarwienia.

Przykład XIX. Środek odpowiadający przykładowi VII, zawierający zasadowy węglan niklawy, dający zielone wybarwienia.

Przykład XX. Środek odpowiadający przykładowi VIII, zawierający kompleks niklawy kwasu N-metylo-N-etanolamino octowego, dający zielone wybarwienia.

Przykład XXI. Środek odpowiadający przykładowi IX, zawierający kompleks niklawy kwasu N-fenyl-N-metyloamino octowego, dający zielono kawo czarne wybarwienia.

Przykład XXII. Środek odpowiadający przykładowi X, zawierający kompleks niklawy kwasu etylenodwuaminoczątero octowego, dający brunatno fioletowe wybarwienia.

Przykład XXIII. Środek odpowiadający przykładowi XI, zawierający wodorotlenek niklawy, dający zielono kawo turkusowe wybarwienia.

Przykład XXIV. Środek odpowiadający przykładowi XII, zawierający zasadowy węglan niklawy, dający niebieskawo czarne wybarwienia.

Przykład XXV. Środek odpowiadający przykładowi XIII, zawierający kompleks niklawy kwasu N-dwumetyloamino octowego, dający mało żywe zielone wybarwienia.

Przykłady XXVI–XXXVIII odpowiadają kolejno przykładom I–XIII, lecz przedstawione w nich środki zawierają zamiast związków miedzi lub niklu równoważne ilości analogicznych związków kobaltu:

Przykład XXVI. Środek odpowiadający przykładowi I, zawierający wodorotlenek kobaltowy, dający brunatnofioletowe wybarwienia.

Przykład XXVII. Środek odpowiadający przykładowi II, zawierający octan kobaltowy krystaliczny, dający tępe błękitne wybarwienia.

Przykład XXVIII. Środek odpowiadający przykładowi III, zawierający salicylan kobaltowy obojętny, dający niebieskozielone wybarwienia.

Przykład XXIX. Środek odpowiadający przykładowi IV, zawierający octan kobaltowy krystaliczny, dający brunatnawogranatowe wybarwienia.

Przykład XXX. Środek odpowiadający przykładowi V, zawierający ftalan kobaltowy obojętny, dający niebieskawoczarne wybarwienia.

Przykład XXXI. Środek odpowiadający przykładowi VI, zawierający mleczan kobaltowy, dający czerwonebłękitne wybarwienia.

Przykład XXXII. Środek odpowiadający przykładowi VII, zawierający zasadowy węglan kobaltowy, dający niebieskawozielone wybarwienia.

Przykład XXXIII. Środek odpowiadający przykładowi VIII, zawierający kompleks kobaltawy kwasu N-metylo-N-etanoloaminooctowego, dający zielone wybarwienia.

Przykład XXXIV. Środek odpowiadający przykładowi IX, zawierający kompleks kobaltawy kwasu N-fenilo-N-metyloaminooctowego, dający oliwkowoczarne wybarwienia.

Przykład XXXV. Środek odpowiadający przykładowi X, zawierający kompleks kobaltawy kwasu etylenodwuaminoczteroocowego, dający olikwobrunatne wybarwienia.

Przykład XXXVI. Środek odpowiadający przykładowi XI, zawierający wodorotlenek kobaltowy, dający błękitne wybarwienia.

Przykład XXXVII. Środek odpowiadający przykładowi XII, zawierający zasadowy węglan kobaltowy, dający zielonkawoczarne wybarwienia.

Przykład XXXVIII. Środek odpowiadający przykładowi XIII, zawierający kompleks kobaltawy kwasu N-dwumetyloaminooctowego, dający błękitne wybarwienia.

We wszystkich powyższych przykładach związki metali lub ich mieszaniny z kwasami organicznymi mogą się wzajemnie zastępować w równoważnej ilości. Zamiast 1-amino-3-iminoizindoleniny, jej pochodnych lub analogów można użyć równoważne ilości ich soli, np. azotanów, octanów, węglanów. 1-amino-3-iminoizindolenina, jej pochodne i analogi w postaci wolnych zasad lub soli mogą się wzajemnie zastępować w równoważnych ilościach, dając w efekcie różne odcienie granatów, zieleni, błękitów, czerni, brunatów i fioletów. Obojętne sole nieorganiczne lub związki organiczne mogą się wzajemnie zastępować.

Zastrzeżenia patentowe

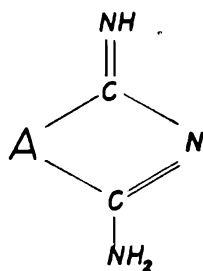
1. Środek do barwienia i drukowania włókien celulozowych, znamienny tym, że stanowi dobrze rozdrobioną mieszaninę jednego lub kilku różnych związków, których jedną z postaci tautomerycznych przedstawia ogólny wzór 1, w którym A oznacza jedno z ugrupowań, przedstawionych za pomocą wzoru 2 lub za pomocą ogólnego wzoru 3, w którym wszystkie podstawniki a, b, c i d oznaczają atomy wodoru albo jeden z podstawników a, b, c i d oznacza atom chlorowca, grupę nitrową, acyloaminową lub fenyłową, a pozostałe spośród podstawników a, b, c i d oznaczają atomy wodoru albo stanowi dobrze rozdrobioną mieszaninę soli omówionych wyżej związków, jak azotan, węglan, fosforan, octan, z trudno rozpuszczalnymi związkami metali lub takimi związkami metali, w których metal jest tak mocno związany, że nie ulega odszczepieniu w temperaturze przygotowywania i stosowania kąpeli farbiarskiej lub farby drukarskiej, wynoszącej 20–80°, ewentualnie z obojętnymi związkami nieorganicznymi lub organicznymi albo z dyspergatorami lub środkami hydrotropowymi, przy czym w przypadku, gdy środek zawiera związek o ogólnym wzorze 1, w którym A oznacza ugrupowanie o ogólnym wzorze 3, w którym wszystkie podstawniki a, b, c i d oznaczają atomy wodoru, w skład środka wchodzi związki niklu lub kobaltu, a w przypadku, gdy środek zawiera związek o ogólnym wzorze 1, w którym A oznacza ugrupowanie o wzorze 2 lub ugrupowanie o ogólnym wzorze 3, w którym jeden z podstawników a, b, c i d oznacza atom chlorowca, grupę nitrową, acyloaminową lub fenyłową, a pozostałe spośród podstawników a, b, c i d oznaczają atomy wodoru, lub gdy środek zawiera kilka różnych związków o ogólnym wzorze 1, w skład środka wchodzi związki miedzi, niklu lub kobaltu, a stosunek równoważnikowy metalu zawartego w środku do wymienionych

wyżej związków, których jedną z postaci tautometrycznych przedstawia wzór ogólny 1, wynosi: od 1 : 4,2 do 1 : 6.

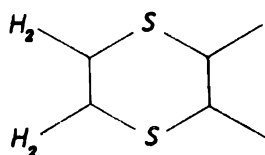
2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako trudno rozpuszczalne związki metali zawiera ich wodorotlenki, węglany, zasadowe węglany, zasadowe octany, tlenochlorek miedzi, a jako związki trudno oddające metal w temperaturze 20–80° zawiera octany, ftalany itp. lub związki kompleksowe tych metali ze słabymi kwasami organicznymi, jak mlekowy, salicylowy, wersenowy, N-alkilo-N-alkanoloaminooctowy, N-alkiloamino-octowy, N,N-dwualkiloaminooctowy, N-fenyloaminooctowy, N-fenylo-N-alkiloaminooctowy i inne o stałej nie-trwałości mniejszej, niż $K = 2,5 - 3 \times 10^{-3}$.

3. Środek według zastrz. 1–2, **znamienny tym**, że w przypadku, gdy słaby kwas, którego związek kompleksowy z metalem wchodzi w skład środka, jest ciałem stałym, jak np. kwas salicylowy, wersenowy, N-metylo-N-etanoloaminooctowy i inne, stosuje się zamiast kompleksu z metalem mieszaniny tych kwasów ze stechiometrycznymi ilościami wodorotlenków, węglanów, zasadowych węglanów i octanów metali.

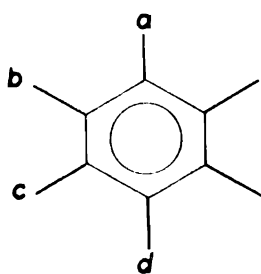
4. Środek według zastrz. 1–3, **znamienny tym**, że jako obojętne związki nieorganiczne zawiera chlorek sodowy, węglan amonowy, kwaśny węglan amonowy, siarczan sodowy, a jako związki organiczne zawiera mocz-nik, urotropinę, sól sodową kwasu N-benzylosulfanilowego, sól sodową kwasów butylonaftalenosulfonowych, sól sodową kwasu dwunaftylometanodwusulfonowego i inne związki powierzchniowo czynne lub hydrotropowe albo obojętne sole.



wzór 1



wzór 2



wzór 3