

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 43205

Kl. 8 m, 7

CIBA, Société Anonyme

Bazyleja, Szwajcaria

Sposób barwienia włókien zawierających azot oraz preparaty nadające się do stosowania tego sposobu

Patent trwa od dnia 20 kwietnia 1959 r.

Pierwszeństwo: 30 kwietnia 1958 r. (Szwajcaria)

Do barwienia włókien zawierających azot, zwłaszcza wełny, tylko dwie klasy barwników zawierających metale osiągnęły istotne znaczenie praktyczne, a mianowicie z jednej strony 1:1-kompleksy chromowe barwników monoazowych zawierających grupy kwasów sulfonowych, a z drugiej strony 1:2-kompleksy chromowe i kobaltowe barwników azowych, zwykle monoazowych, w których cząsteczka kompleksu (w dalszym ciągu nazywana też po prostu „kompleksem”) zawiera w obu tworzących kompleks cząsteczkach barwnika azowego, (które mogą być takie same lub różne), łącznie powyżej jedną grupę kwasu sulfonowego, albo co jest korzystniejsze w ogóle nie zawiera wolnej grupy kwasu sulfonowego, a także wolnej, to znaczy nie biorącej udziału w budowie kompleksu grupy karboksylowej, natomiast zawiera z reguły grupy amidów kwasu sulfonowego lub podobnie działające podstawniki,

jak grupy sulfonowe lub grupy estrów kwasów sulfonowych.

1:2-kompleksy zawierające w cząsteczce więcej niż jedną kwaśną grupę nadającą właściwości rozpuszczania się w wodzie, np. kompleksy zawierające dwie lub większą liczbę grup kwasu sulfonowego, nie nadawały się dotychczas praktycznie do użytku. Dają one na wełnie, zarówno z kąpeli silnie kwaśnych, jak i słabo kwaśnych, nie tylko wybarwienia bardzo nierównomierne i plamiste, lecz również słabe odcienie tak, że nawet przy dużych nadmiarach barwnika nie udaje się przekroczyć pewnej stosunkowo małej intensywności wybarwienia i na przykład uzyskanie szczególnie poszukiwanych odcieni ciemnobrunatnego, błękitnego i czarnego połączone jest z dużymi trudnościami. Natomiast nawet bardzo cenne wybarwienia o dowolnej intensywności, zadawalającej równomierności i dobrej odpor-

ności, można uzyskać wytwarzając wspomniane kompleksy dopiero na włóknie albo w pewnych przypadkach, w czasie barwienia barwnikami wolnymi od metali oraz odpowiednimi środkami oddającymi metal. Dlatego też jest rzeczą zrozumiałą, że ten sposób postępowania, a mianowicie sposób chromowania wtórnego lub sposób chromowania jednokąpielowego, stosowany jest szeroko w praktyce, jakkolwiek jest on połączony z wieloma technicznymi niedogodnościami i trudnościami, przy czym nie udaje się uniknąć godnego uwagi uszkodzenia wełny.

Sposób według wynalazku umożliwia łatwe barwienie włókien zawierających azot, zwłaszcza wełny, za pomocą 1:2 kompleksów podanego rodzaju, nie nadających się normalnie do tego celu i uzyskanie wybarwień równomiernych i o dowolnej intensywności.

Ten sposób barwienia włókien zawierających azot i dających się barwić kwaśnymi barwnikami, polega na tym, że włókna barwi się w wodnej kąpeli barwnikami stanowiącymi zasadniczo związki 1:2-kompleksowe chromowe lub kobaltowe barwników azowych, zawierające w cząsteczce kompleksu metalowego co najmniej dwie kwaśne grupy nadające właściwości rozpuszczania się w wodzie, przy czym barwi się je w obecności związków zawierających co najmniej jeden zasadowy atom azotu, z którym związana jest co najmniej jedna reszta zawierająca łańcuch poliglikoloeterowy, a cząsteczka związku zawiera co najmniej

3 grupy — $\begin{array}{c} | \\ \text{C} \\ | \end{array} - \begin{array}{c} | \\ \text{C} \\ | \end{array} - \text{O} -$ i co najmniej cztery atomy węgla nie należące do takiej grupy.

Sposobem według wynalazku można barwić takie włókna zawierające azot, które dają się w zwykły sposób barwić barwnikami kwaśnymi, np. jedwab, włókna poliamidowe z ϵ -kaprolaktamu lub z kwasu adypinowego i sześciometylenodwuaminy. Specjalnie korzystnym okazał się ten sposób w przypadku barwienia wełny, ewentualnie zmieszanej z innymi włóknami zawierającymi azot lub nie zawierającymi go. W przypadku włókien poliamidowych sposób według wynalazku okazuje się korzystny z tego względu, że włókna te barwią się na ten sam odcień co wełna, podczas gdy sposobem chromowania wtórnego włókna poliamidowe zachowywały często odcień barwnika niechromowanego albo też wełna i włókno poliamidowe barwiły się w odcieniach o dużym zróżnicowaniu.

Jako barwniki stosuje się chromowe lub kobaltowe związki 1:2-kompleksowe barwników azowych, np. barwników disazowych, a zwłaszcza barwników monoazowych, to znaczy kompleksy, w których dwie cząsteczki barwnika azowego, albo po jednej cząsteczce dwóch różnych barwników azowych, związane są w kompleks z jednym atomem chromu lub kobaltu. Kompleks może np. zawierać barwnik disazowy i barwnik monoazowy albo, co jest korzystniejsze dwie jednakowe lub różne cząsteczki barwników monoazowych. Kompleks musi dalej zawierać co najmniej dwie kwaśne grupy nadające właściwości rozpuszczania się w wodzie, pod którymi należy rozumieć wolne grupy kwasów karboksylowych ($-\text{COO}^-$ -kation) a zwłaszcza wolne grupy kwasów sulfonowych ($-\text{SO}_3^-$ -kation), przy czym grupy kwasów karboksylowych biorące udział w tworzeniu kompleksu nie liczy się już jako grupy nadające właściwości rozpuszczania się w wodzie, gdyż związane w ten sposób nie powodują one już rozpuszczalności w wodzie. Grupy nadające właściwości rozpuszczania się w wodzie mogą być w kompleksie dowolnie rozdzielone. Z reguły korzystnie jest, jeśli znajduje co najmniej jedna grupa kwasu sulfonowego. Jeżeli kompleks zawiera ogółem dwie grupy nadające właściwości rozpuszczania się w wodzie i jeżeli metal tworzący kompleks oznaczy się przez Me , a oba barwniki przez F_1 i F_2 , wówczas w ujęciu schematycznym wynikają następujące możliwości:

(patrz tabela na str. 3)

Jako szczególnie korzystne okazują się, już choćby z powodu ich łatwej dostępności, barwniki należące do e) i f), zawierające w cząsteczce kompleksu barwnika dwa barwniki z grupami kwasów sulfonowych, albo, ogólnie biorąc takie barwniki, które w cząsteczce kompleksu zawierają co najmniej dwie grupy kwasów sulfonowych, przy czym należy wymienić, zwłaszcza te barwniki, w których podobnie jak w kompleksach podanych pod c), dwie cząsteczki barwników azowych, zawierające każda co najmniej jedną grupę kwasu sulfonowego, związane są w kompleks z atomem chromu lub kobaltu.

Pomijając różnorodność F_1 i F_2 wynikającą z istoty rzeczy w przypadkach a), c) d) oraz e), barwniki F_1 i F_2 mogą mieć we wszystkich przypadkach budowę jednakową lub różną. Umiejscowienie grup nadających właściwości rozpuszczania się w wodzie, w barwni-

	2-COOH	1-COOH + 1-SO ₃ H	2-SO ₃ H
jeden z barwników zawiera 2 grupy nadające właściwość rozpuszczania się, a drugi nie zawiera ich wcale	a)	c)	e)
oba barwniki zawierają po jednej grupie nadającej właściwość rozpuszczania się.	b)	d)	f)

kach F_1 i F_2 jest dowolne, mogą one znajdować się w resztach składowej dwuazowej lub azowej, a ewentualnie też od dwóch do czterech w tej samej reszcie. Zbyt duże nagromadzenie grup nadających właściwości rozpuszczania się, szczególnie kwasów sulfonowych, zwłaszcza w przypadku stosunkowo niewielkiego ciężaru cząsteczkowego, jest z reguły mniej pożądane z tego powodu, że przez to może spowodować obniżenie wartości wybarwień na mokro. Szczególnie korzystna okazała się obecność dwóch do czterech grup kwasów sulfonowych w kompleksie.

Jako grupy tworzące kompleksy z metalami, barwniki monoazowe zawierają co jest najlepsze ugrupowania o,o'-dwydroksyazowe lub o-oksy-o'-karboksyazowe. Jednakże możliwe są też inne grupy tworzące kompleksy, jak ugrupowania o-oksy-o'-karboksymetoksy- lub o-oksy-o'-aminoazo-.

Barwniki azowe potrzebne do wytwarzania kompleksów z metalami, można otrzymywać w znany sposób ze znanych składników dwuazo- i azo-. Liczne takie barwniki azowe są zresztą od dawna znane jako barwniki dające się chromować. Do wytwarzania takich barwników azowych nadają się np. o-oksy- lub o-karboksyaminy szeregu benzenowego i n-ftalenowego, a jako składniki azowe — hydroksybenzeny, hydroksynaftaleny, 2,4-dwuhydroksychinoliny, pirazolony i acetoacetyloa-

minobenzeny sprzęgające się w miejscu sąsiadującym z grupą wodorotlenową (lub enolizującą grupą ketonową).

W związku z tym można wymienić następujące składniki:

1. Składniki dwuazowe lub grup nadających właściwości rozpuszczania się w wodzie (należą tu również kwasy aminokarboksylowe nie zawierające dalszych grup nadających właściwości rozpuszczania się w wodzie).
2. Składniki dwuazowe z grupami nadającymi właściwości rozpuszczania się w wodzie.
3. Składniki azo- bez grup nadających właściwości rozpuszczania się w wodzie.
4. Składniki azo- z grupami nadającymi właściwości rozpuszczania się w wodzie.

1:2-kompleksy stosowane w sposób według wynalazku można również wytwarzać w znany sposób z barwników monoazowych wolnych od metalu, najkorzystniej według metod stosowanych do wytwarzania 1:2-kompleksów metalowych bez grup nadających właściwości rozpuszczania się w wodzie. Przy wytwarzaniu kompleksów symetrycznych, w których atom metalu związany jest z dwoma jednakowymi cząsteczkami barwnika poleca się traktowanie barwników w taki sposób i takimi środkami oddającymi metal, jak salicylan potasowcowo-chromowy, octan chromowy, winian sodowo-

kobaltowy, octan lub siarczan kobaltowy, aby poządane kompleksy otrzymywać bezpośrednio. Należy tu też chromowanie dwuchromianem potasowcowym w obecności środka redukującego.

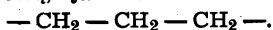
Do wytwarzania kompleksów niesymetrycznych stosuje się na ogół inną metodę, w celu otrzymania jednorodnych produktów, a nie mieszanin zawierających znaczną ilość produktów ubocznych symetrycznych i częściowo nie zawierających wcale grup nadających właściwości rozpuszczania się, a więc nie poządanych. W tym przypadku przygotowuje się najkorzystniej kompleks 1:1-chromowy z jednego z barwników przeznaczonych do wytworzenia niesymetrycznego 1:2-kompleksu, najlepiej z tego, który zawiera co najmniej jedną grupę nadającą właściwości rozpuszczania się, o ile oba ich nie zawierają, po czym wytworzony kompleks poddaje się reakcji z drugim barwnikiem wolnym od metalu. Należy wspomnieć, że zarówno 1:1-kompleksy, jak i 1:2-kompleksy barwników o,o'-dwyhydroksyazowych można wytwarzać nie tylko z barwników o,o'-dwyhydroksyazowych, lecz również z odpowiednich barwników o-hydroksy-o'-alkoksyazowych. Do bezpośredniego wytwarzania 1:2-kompleksów, a zwłaszcza do wytwarzania 1:1-kompleksów przeznaczonych do przeprowadzenia w 1:2-kompleksy, można zatem zamiast związków o-oksyazowych stosować również odpowiednie związki o-alkoksydwaazowe, zwłaszcza związki metoksyowe.

Obróbka 1:2-kompleksów może być połączona z pewnymi trudnościami, ponieważ związki te bardzo dobrze rozpuszczają się w wodzie. Kompleksy, które z tego powodu nie dają się wysolić, można wydzielić przez odparowanie mieszaniny reakcyjnej albo za pomocą innych odpowiednich metod, np. przez dodatek pewnych miesających się z wodą rozpuszczalników organicznych.

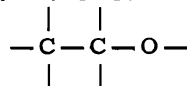
Związki zawierające azot, w obecności których stosuje się barwienie sposobem według wynalazku, zawierają co najmniej jeden zasadowy atom azotu, do którego przyłączona jest co najmniej jedna reszta zawierająca łańcuch eteru glikolu. Łańcuch ten składa się

z co najmniej dwóch członów $\begin{array}{c} | & | \\ -C & -C- O- \\ | & | \end{array}$

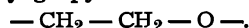
i może być związany z atomem azotu wprost lub poprzez człon pomostowy, na przykład resztę alkilenową, jak reszta



Cząsteczka związku azotowego winna zawierać co najmniej trzy grupy



najkorzystniej grupy



Poza tym związek azotowy musi zawierać co najmniej cztery atomy węgla nie należące do grup wyżej wyszczególnionych. Może on więc, co jest korzystne, zawierać jeszcze co najmniej jedną resztę alifatyczną lub alicykliczną a co najmniej 8 związanych ze sobą atomach węgla, najkorzystniej resztę alifatyczną o co najmniej 12 związanych ze sobą atomach węgla, a ponadto aromatyczną resztę, z alifatycznym łańcuchem bocznym, związaną z zasadowym atomem azotu arylowym atomem węgla.

Z powyższych wywodów widać, że w sposobie według wynalazku, jako związki podanego rodzaju zawierające azot stosuje się z powodzeniem produkty działania co najmniej trzech moli α , β -tlenku alkilenowego na 1 mol związku organicznego, zawierającego co najmniej jedną zasadową pierwszorzędową lub drugorzędową grupę aminową, albo zasadową, trzeciorzędową grupę aminową, a ponadto jeszcze alkoholową grupę wodorotlenową, bądź też sole tych produktów lub wywodzące się z nich czwartorzędowe sole amoniowe.

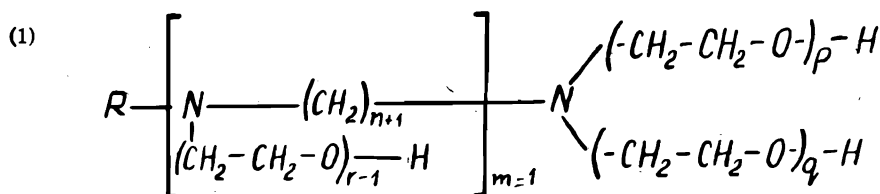
Jako substancje wyjściowe do wytwarzania takich produktów wchodzi w grę α , β -tlenki alkilenowe, jak tlenek etylenu, tlenek propylenu lub glicyd. Szczególnie cenne produkty otrzymuje się z tlenku etylenu.

Jako związki organiczne, które zawierają co najmniej jedną zasadę pierwszorzędową lub drugorzędową grupę aminową albo zasadową trzeciorzędową grupę aminową, a ponadto jeszcze alkoholową grupę wodorotlenową, można stosować aminy szeregu alifatycznego, aromatycznego lub alicyklicznego. Z szeregu alifatycznego można wymienić: monoaminy, np. dwuetylo-, butylo-, heksyloaminę, dodecyloaminę, cetylo-, oleilo-, oktadecyloaminę, arachidyloaminę, behenyloaminę, mieszaniny tych monoamin, dalej poliaminy, jak propylenodwuamina, trójetylenoczeroamina albo odpowiednie N-alkilopoliaminy zawierające wyżej cząsteczkowe reszty alkilowe o 2–22 atomach węgla. Można również stosować zasadowe pochodne takich amin, jak estry hydroksyamin z wyższymi kwasami tłuszczowymi, np. ester trójetanolooaminowy kwasów tłuszczowych koko-

sowych albo częściowe amidy poliamin z kwasami tłuszczowymi, np. trójetylenoczteroamina jednoacylowana kwasami tłuszczowymi kokosowymi. Z amin szeregu aromatycznego wchodzi w grę przede wszystkim aminy szeregu benzenowego i naftalenowego a alkiłowymi łańcuchami bocznymi zawierającymi np. 8—118 atomów węgla. Z szeregu alicyklicznego stosuje się najkorzystniej aminy żywic, jak abietyloaminę, abietylometyloaminę, mieszaninę amin odpowiadającą olejowi talowemu, która obok wyższych amin alkiłów zawiera również aminy żywic albo uwodornioną abietyloaminę. Wreszcie, jako materiał wyjściowy mogą też służyć amidyny, jak amidyna kwasu laurynowego lub stearynowego.

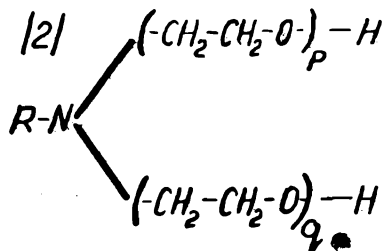
Produktami odpowiednimi do celów wynalazku są takie, które można otrzymać przez reakcję 1 mola aminy z co najmniej 3 molami, np. 3 — 20 molami, a ewentualnie nawet więcej niż 20 molami tlenu alkilenu, np. produkty reakcji 1 mola dodecyloaminy z około 6 molami tlenu etylenu, 1 mola oleiloaminy z 6, 8 lub 16 molami tlenu etylenu, 1 mola stearyloaminy z 4, 8 lub 16 molami tlenu etylenu, albo produkt reakcji monoalkilopropylenodwuaminy, której reszta alkiłowa odpowiada reszcie kwasów tłuszczowych łożu, z 8 molami tlenu etylenu, albo produkt reakcji monoalkilopropylenodwuaminy, której reszta alkiłowa jest nierozgałęziona i zawiera 16 — 18 atomów węgla, z 6 molami tlenu etylenu.

Z powyższych wywodów widać, że do celów wynalazku nadają się zwłaszcza związki azotowe o wzorze:



w którym R oznacza najkorzystniej nierozgałęzioną alifatyczną resztę węglowodorową o co najmniej 12, a najkorzystniej 16 — 22 atomach węgla, m i n oznaczają liczby całkowite o wartości najwyżej 2, zaś p, q oraz r oznaczają liczby całkowite, przy czym suma p + q + (m-1) (r-1) wynosi co najmniej 3, a najkorzystniej 8 — 20.

Dalej widać, że do celów wynalazku nadają się szczególnie związki azotowe o wzorze:



w którym R oznacza najkorzystniej nierozgałęzioną alifatyczną resztę węglowodorową o co najmniej 12, a najkorzystniej 16 — 20 atomach węgla, zaś p oraz q oznaczają liczby całkowite przy czym suma p+q wynosi co najmniej 4, a najkorzystniej 8 — 20.

Zamiast związków o wolnych grupach hydroksyalkilowych można również stosować, jako

środki pomocnicze w sposobie barwienia według wynalazku kwaśne estry kwasów wielozasadowych, np. kwasu fosforowego lub siarkowego, które wywodzą się od tych związków hydroksyalkilowych, albo rozpuszczalne w wodzie sole tych estrów, na przykład sole potasowcowe lub amoniaku albo amin.

Produkty przyłączenia tlenu etylenu wytwarza się według znanych metod otrzymywania takich produktów. Można np. składniki poddawać reakcji na ciepło. Korzystniej jest nie dodawać tlenu alkiłowego na raz do aminy, lecz stopniowo, doprowadzając go do związku aminowego, np. w stanie gazowym lub ciekłym w temperaturze, w której wchodzi on w reakcję, np. w temperaturze 50 — 200°. Można też ewentualnie prowadzić reakcję w zamkniętym naczyniu pod ciśnieniem, korzystnie pod ciśnieniem 2 — 10 atm. Do mieszaniny reakcyjnej można w razie potrzeby dodawać katalizatorów. Jako takie wchodzi w grę zwłaszcza substancje reagujące alkalicznie, jak sól metaliczny, wodorotlenki potasowców, węglany potasowców lub sole potasowcowe niskocząsteczkowych kwasów karboksylowych.

Produkty kondensacji stosowane według wynalazku są rozpuszczalne w wodzie albo dają się w niej łatwo wydzielać. Rozpuszczalność

w wodzie można ewentualnie zwiększyć przez wprowadzenie grup zwiększających tę rozpuszczalność. Tak więc można np. stosować czwartorzędowe sole amoniowe, które zawierają łańcuchy alkilenoglikolowe, wywodzące się od X, — tlenków alkilenowych i które otrzymuje się np. przez dodanie środków alkilujących do produktów reakcji pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowych amin opisanego rodzaju z tlenkami alkilenowymi. Można wymienić czwartorzędową sól amoniową, która powstaje, gdy na produkt reakcji olejoaminy z 6 — 10 molami tlenku etylenu działa się siarczanem dwumetylowym.

Zamiast produktów działania tlenków alkilenowych na pierwszo-, drugo- lub trzeciorzędowe aminy wspomnianego rodzaju można też stosować produkty, które otrzymuje się przez wprowadzenie do amin łańcuchów poliglikoloterowych, o odpowiedniej liczbie grup eterowych.

Sposób według wynalazku okazał się korzystny zarówno przy właściwym barwieniu, jak też przy drukowaniu. W przypadku barwienia w kąpielach wodnych ilości substancji dodawanych do kąpeli farbiarskich w myśl sposobu według wynalazku mogą wahać się w stosunkowo szerokich granicach. Ilość barwnika zależy oczywiście od pożądanej intensywności barwy. Można oczywiście stosować również mieszaniny kompleksów o składzie podanym wyżej, a oprócz tego barwniki o innym składzie w mniejszych ilościach, to znaczy do około 20% całkowitej ilości barwnika, zwłaszcza tak zwane barwniki odcieniowe. Zaleca się tak dostosować ilość związku zawierającego azot do ilości barwnika, aby stosunek ilości wynosił od 1:8 do 1:2, a najlepiej 1/4. Ilość związku azotowego musi jednak również w przypadku jasnych wybarwień, przy których w stosunku do wagi włókna stosuje się mniej niż 1% barwnika, wynosić co najmniej 0,2% (również w stosunku do wagi włókna).

Okazało się też celowym barwienie w środowisku kwaśnym, a co najwyżej obojętnym, tak, że wartość pH kąpeli farbiarskiej wynosi 3 — 7, najkorzystniej 3 — 5. Tę wartość pH można ustalić korzystnie przez dodanie kwasu octowego lub soli amonowych, albo też mieszaniny tych związków. Stosuje się na przykład 3 — 8 części 40%-owego kwasu octowego albo 2 — 5 części siarczanu amonowego lub octanu amonowego na 100 części materiału włókienniczego. Zaleca się też dodawanie

do kąpeli farbiarskiej siarczanu sodowego lub octanu sodowego.

Jak to na ogół praktykuje się przy farbowaniu włókien zawierających azot, zwłaszcza wełny, pracuje się w podwyższonej temperaturze, na przykład tak, że właściwy proces farbowania rozpoczyna się w temperaturze 50 — 80°, następnie podwyższa się ją do temperatury wrzenia i w tej temperaturze farbuje dalej i zakańcza proces. Okazało się jednakże, że w sposobie według wynalazku nawet przy farbowaniu wełny nie jest konieczne podwyższanie temperatury, aż prawie do temperatury wrzenia kąpeli. Uzyskuje się w praktyce z reguły równie dobre wyniki, gdy proces farbowania prowadzi się w temperaturze znacznie niższej od temperatury wrzenia, np. w temperaturach pomiędzy 80 i 90°. W celu zapewnienia działania związku zawierającego azot od samego początku można materiał przeznaczony do farbowania wprowadzić do kąpeli zawierającej kwas, ewentualnie siarczan sodowy, jak też środek pomocniczy, to znaczy związek zawierający azot, w temperaturze pokojowej lub najwyżej umiarkowanie podwyższonej, kąpiel ogrzać i dopiero następnie na ciepło dodać barwnik w postaci wodnego roztworu.

O ile to jest pożądane można też farbować sposobami ciągłymi, na przykład tak, że materiał przeznaczony do farbowania fularduje się najpierw na zimno obojętnym roztworem barwnika a następnie poddaje krótkiemu traktowaniu w gorącej kąpeli kwasowej.

Sposób według wynalazku nadaje się też bardzo dobrze do drukowania na wełnie czesankowej. Potrzebne do tego pasty drukarskie zawierają prócz co najmniej jednego barwnika i jednego środka pomocniczego o podanym składzie, również zagęszczacze, np. gumę tragantową lub brytyjską. Powinny one też zawierać kwas, np. kwas octowy. Poza tym mogą zawierać jeszcze dodatki, używane zwykle do past drukarskich, np. olejek terpentynowy, środki hydrotropowe, jak mocznik i /lub środki zapobiegające redukcji, jak nitrobenzenosulfonian sodowy. Można również postępować w sposób przyjęty w technice drukarskiej. Po zadrukowaniu materiał poddaje się parowaniu przez 40 — 120 minut, np. pod ciśnieniem atmosferycznym, korzystnie z przynajmniej jedną przerwą.

Otrzymywane zadrukowania odznaczają się dobrą wydajnością barwnika i bardzo dobrymi trwałościami, zwłaszcza dobrą trwałością

na gotowanie i na barwienie wtórne.

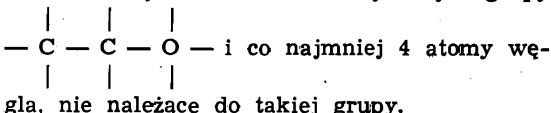
Trwałości wybarwień na mokro, uzyskiwanych sposobem według wynalazku, można jeszcze znacznie polepszyć, jeśli po pobraniu przez włókno z kwaśnej kąpeli, to znaczy przy wartości pH poniżej 6, pożądanej ilości barwnika, zwiększy się wartość pH kąpeli ponad 6. Do tego celu nadają się zasadniczo wszystkie zasadowo reagujące związki rozpuszczalne w wodzie. Jednakże w celu uniknięcia uszkodzenia włókna, zwłaszcza podczas barwienia wełny, poleca się dodawanie takich środków reagujących zasadowo, których nawet pewien nadmiar nie jest zdolny podnieść wartości pH powyżej 9. Najkorzystniej jest podnieść wartość pH do 6,5 — 8,5. Można w tym celu korzystnie zastosować zasady zawierające azot, np. aminy, jak etanoloamina. W większości przypadków amoniak oddaje dobre usługi, a jako szczególnie nadająca się okazała się sześciometylenococzteroamina. Korzystne są również ortofosforany, polifosforany lub dwuwęglany metali alkalicznych.

Traktowanie w przypadkach zwiększonej wartości pH wymaga tylko stosunkowo krótkiego czasu, np. około 10 — 30 minut. Przeprowadza się je korzystnie mniej więcej w tej samej temperaturze, w której się farbowało. Można na przykład w czasie traktowania wtórnego utrzymywać kąpiel farbiarską dalej w temperaturze wrzenia, albo też temperaturę jej nieco obniżyć, np. nie doprowadzając więcej ciepła po podwyższeniu wartości pH. W końcu wybarwione materiały płucze się, jak zwykle ciepłą i/lub zimną wodą i suszy.

W przypadku farbowania mieszanek włókien zawierających azot z włóknami celulozowymi, np. tak zwanej półwełny, podwyższenie wartości pH daje szczególnie dobre usługi, umożliwiając pracę w procesie dwustopniowym, jednakże tylko jednokąpielowym. Początkowo zabarwia się wełnę z mieszanki włókien w opisany sposób, przy czym włókna celulozowe pozostają praktycznie nie zabarwione. Po podwyższeniu wartości pH, np. za pomocą amoniaku, dodaje się korzystnie bez dalszego doprowadzania ciepła, wpierw siarczanu sodowego, a następnie barwnika bezpośredniego do bawełny. Wybiera się korzystnie barwniki, które nawet w temperaturze około 100° nie barwią wełny albo barwią ją bardzo słabo. Farbuje się dalej tak długo, aż włókna celulozowe nabiorą pożądanego odcienia, np. w ciągu pół godziny, po czym wykańcza się je w zwykły sposób. W celu polepszenia trwałości na mokro

włókien celulozowych można korzystnie traktować materiał dodatkowo w znany sposób środkiem polepszającym tę trwałość, np. produktem kondensacji dwucyjanodwuamidu i formaldehydu.

Zamiast oddzielnego dodawania barwnika i związku zawierającego azot do kąpeli farbiarskiej, można oba te materiały, jak też ewentualnie dalsze substancje, przerobić na gotowe do użytku trwałe preparaty. Preparaty te również są przedmiotem zgłoszenia i odznaczają się tym, że jako barwniki zawierają głównie związki 1,2-kompleksowe chromowe lub kobaltowe barwników monoazowych, zawierające w cząsteczce kompleksu metalowego, co najmniej dwie kwaśne grupy nadające właściwości rozpuszczania się w wodzie, a ponadto zawierają związki, zawierające co najmniej jeden zasadowy atom azotu, z którym związana jest co najmniej jedna reszta zawierająca łańcuch poliglikoloeterowy, a cząsteczka związku zawiera co najmniej 3 grupy



Preparaty takie można otrzymać przez zmieszanie kompleksów barwników ze związkami zawierającymi azot podanego rodzaju albo przez odparowanie lub rozpylenie roztworów lub zawiesin, zawierających barwnik i środek pomocniczy. Czy i w jakim stopniu tworzy się przy tym wiązanie, np. w rodzaju soli pomiędzy barwnikiem i środkiem pomocniczym może zostać nierozstrzygnięte, gdyż z gotowymi preparatami uzyskuje się taki sam efekt farbiarski, jak w przypadku oddzielnego doprowadzania tych materiałów do kąpeli farbiarskiej.

Części podane poniżej w przykładach, o ile nie zaznaczono inaczej, oznaczają części wagowe, procenty — procenty wagowe, a temperatury podobnie, jak w poprzednim opisie, podane są w stopniach Celsjusza.

Przykład I. W kąpeli farbiarskiej, zawierającej w 3000 części wody, 10 części krystalicznego siarczanu sodowego, 6 części 40%-owego kwasu octowego, 0,5 części opisanego niżej pod A produktu połączenia olejoaminy i tlenku etylenu oraz 2 części barwnika opisanego pod B, barwi się w temperaturze 50—80° 100 części przędzy wełnianej. W ciągu pół godziny doprowadza się temperaturę kąpeli do temperatury wrzenia, po czym w ciągu 1 godziny barwi się we wrzącej kąpeli. Na-

stępnie wełnę płucze się i suszy. Uzyskuje się równomierne, szaroniebieskie wybarwienie. Bez dodatku produktu przyłączenia tlenu etylenu uzyskuje się mocno plamiste, szare wybarwienie nie przedstawiające wartości praktycznej.

Jeśli zamiast barwnika opisanego pod B stosuje się kompleks 1:2-chromowy otrzymany z barwnika monoazowego wytworzonego z dwuazowanego kwasu 1-amino-2-hydroksynaftaleno-4-sulfonowego i 2-hydroksynaftalenu, wówczas uzyskuje się wybarwienie również równomierne, nieco bardziej wpadające w czerwień. Można przy tym temperaturę kąpieli, po wprowadzeniu wełny, zamiast do wrzenia podnieść tylko do 85° i barwić dalej w ciągu godziny w tej temperaturze.

A. Wytwarzanie produktu przyłączenia tlenu etylenu

100 części technicznej oleiloaminy zadaje się 1 częścią drobno sproszkowanego sodu i ogrzewa do temperatury 140°, po czym wprowadza się w temperaturze 135 — 140° tlenek etylenu. Z chwilą gdy tlenek etylenu zostanie szybko wchłonięty, obniża się temperaturę reakcji do 120 — 125° i dalej dodaje się tlenu etylenu, aż do pobrania 113 jego części. Produkt, który otrzymuje się w ten sposób jest praktycznie klarownie rozpuszczalny w wodzie.

B. Wytwarzanie barwnika

41,6 części barwnika monoazowego, wytworzonego przez połączenie dwuazowanego kwasu 1-amino-2-hydroksynaftaleno-4-sulfonowego z 1-hydroksynaftalеноm, rozpuszcza się w 100 częściach wody i zadaje 100 częściami objętościowymi roztworu salicylanu chromowosodowego, zawierającego 2,85% chromu. Po kilku godzinnym gotowaniu pod chłodnicą zwrotną metalizacja jest ukończona. Kompleks chromowy wydziela się przez dodanie chlorku sodowego, po czym odsąca się go i suszy.

Przykład II. Wełnę barwi się według przepisu z przykładu I kompleksem kobaltowym, którego wytwarzanie opisano niżej. Uzyskuje się równomierne oliwkowe wybarwienie. Jeśli pominię się dodatek produktu przyłączenia tlenu etylenu powstaje plamiste, słabo szare wybarwienie.

Kompleks kobaltowy wytwarza się następująco:

43,3 części (0,1 mola) barwnika otrzymanego z dwuazowanego 4,6-dwunitro-2-amino-1-hydroksybenzenu i kwasu 1-aminonaftaleno-4-sulfonowego, w formie około 30%-owej pasty rozprowadza się równomiernie w 1000 częściach gorącej wody. Po dodaniu 100 części objęto-

ciowych 2n roztworu wodorotlenku sodowego nastawia się temperaturę mieszaniny na 75°. Barwnik rozpuszcza się tylko częściowo. Do tej zawiesiny dodaje się roztwór 16,9 części krystalicznego siarczanu kobaltu (0,06 mola) w 50 częściach gorącej wody. Po krótkim czasie barwnik rozpuszcza się całkowicie. Mieszaninę reakcyjną miesza się przez jedną godzinę w temperaturze 75 — 80°. Barwnik zawierający kobalt wydziela się z roztworu przez dodanie 100 części objętościowych 2n kwasu octowego i 100 części chlorku sodowego, odsąca i suszy.

Przykład III. Postępuje się według danych z przykładu I, stosując opisany niżej kompleks chromowy. Otrzymuje się przy tym równomierne czerwone wybarwienie, podczas gdy stosując ten sam sposób, lecz bez dodatku produktu przyłączenia tlenu etylenu uzyskuje się słabe, plamiste wybarwienie.

Kompleks chromowy wytwarza się następująco:

Roztwór 51,0 części barwnika, otrzymanego przez połączenie dwuazowanego kwasu 4-chloro-2-amino-1-hydroksybenzeno-6-sulfonowego z kwasem 1-fenilo-3-metylo-5-pirazolono-4'-sulfonowym w 750 częściach wody, nastawia się przez dodatek wodorotlenku sodowego na reakcję słabo alkaliczną wobec fenoloftaleiny. Po dodaniu 93 części objętościowych roztworu salicylanu chromowosodowego o zawartości 2,85% chromu, gotuje się, mieszając tak długo pod chłodnicą zwrotną, aż do momentu, w którym nie można już stwierdzić barwnika wyjściowego. Ciemno-czerwony roztwór zubożnia się kwasem octowym i odparowuje do sucha.

Przykład IV. Przy użyciu kompleksu chromowego, którego wytwarzanie jest opisane niżej, uzyskuje się według przepisu farbowania z przykładu I silny błękit marynarski na wełnie. Bez dodatku produktu przyłączenia tlenu etylenu uzyskuje się plamiste fioletowo-szare wybarwienie.

Wytwarzanie kompleksu chromowego:

0,01 mola chromowego związku kompleksowego barwnika otrzymanego z dwuazowanego kwasu 1-amino-2-hydroksynaftaleno-4-sulfonowego i kwasu 1-hydroksynaftaleno-8-sulfonowego, który to związek zawiera na 1 cząsteczkę barwnika 1 atom chromu związanego w kompleks, gotuje się przez 2 godziny, pod chłodnicą zwrotną z 0,01 mola barwnika, otrzymanego z dwuazowanego 4-chloro-2-amino-1-hydroksybenzenu i 5,8-dwu-chloro-1-hydroksynaftalenu w 200 cm³ wody z dodatkiem 20 cm³

2n roztworu węglanu sodowego. Mieszaninę reakcyjną odparowuje się następnie pod próżnią do sucha.

Przykład V. Przygotowuje się preparat farbiarski przez odparowanie lub rozpylenie wodnego roztworu zawierającego z jednej strony 1:2-kompleks chromowy posiadający związane kompleksowo z atomem chromu po jednej cząsteczce barwnika z dwuazowanego kwasu 1-amino-2-hydroksynaftaleno-4-sulfonowego i 2-hydroksynaftalenu oraz barwnika z tego samego związku dwuazowego i 1-hydroksy-5,8-dwuchloronaftalenu, a z drugiej strony produkt przyłączenia tlenu etylenu opisany w przykładzie I pod A. Korzystnie jest wytwarzać ten preparat w sposób opisany poniżej, bezpośrednio po wytworzeniu kompleksu chromowego, bez pośredniego wyodrębniania tego ostatniego.

100 części wełny czesankowej, 2000 części wody i 4 części 40%-owego kwasu octowego ogrzewa się do temperatury 60°, po czym dodaje się 3 części preparatu barwnikowego, rozpuszczone w niewielkiej ilości wody. Po upływie pół godziny, w ciągu której podwyższa się temperaturę kąpieli do temperatury wrzenia, farbuje się dalej przez przeciąg jednej godziny w gotującej kąpieli. Wełnę wybarwioną płucze się i suszy. Uzyskuje się równomierne pełne niebiesko-szare wybarwienie. Ten sam kompleks, bez produktu przyłączenia tlenu etylenu, farbuje znacznie bardziej plamisto, słabiej i mniej pełno.

Preparat farbiarski można otrzymać następująco:

0,01 mola chromowego związku kompleksowego barwnika z dwuazowanego kwasu 1-amino-2-hydroksynaftaleno-4-sulfonowego i 2-hydroksynaftalenu, zawierającego na 1 cząsteczkę barwnika 1 atom chromu związanego kompleksowo, ogrzewa się z 0,01 mola barwnika otrzymanego z dwuazowanego kwasu 1-amino-2-hydroksynaftaleno-4-sulfonowego i 5,8-dwuchloro-1-hydroksynaftalenu, w 300 cm³ wody z dodatkiem 20 cm³ 2n roztworu wodorotlenku sodowego, do temperatury 90°, po czym przez 2 godziny miesza się utrzymując temperaturę 90 — 95°. Po dodaniu 2,0 g produktu przyłączenia tlenu etylenu wytworzonego według przykładu I rozdział A, zobojętnia się kwasem octowym, po ewentualnym dodaniu dekstryny odparowuje do sucha pod próżnią.

Przykład VI. Z produktu przyłączenia tlenu etylenu opisanego w przykładzie I pod A oraz z 1:2-kompleksu kobaltowego barwnika, otrzymanego z dwuazowanego kwasu 4-chloro-2-amino-1-hydroksybenzeno-6-sulfonowego i kwasu 2-hydroksynaftaleno-6-sulfonowego, wytwarza się preparat farbiarski, najkorzystniej w sposób podany niżej. Preparatem tym farbuje się wełnę według przepisu podanego w przykładzie V. Uzyskuje się pełne wybarwienie o bardzo czystym fioletowym odcieniu.

Preparat farbiarski można wytwarzać w następujący sposób:

Do zawiesiny 10,05 części soli dwusodowej barwnika otrzymanego z dwuazowanego kwasu 4-chloro-2-amino-1-hydroksybenzeno-6-sulfonowego oraz kwasu 2-hydroksynaftaleno-6-sulfonowego w 200 częściach wody, dodaje się 25 części objętościowych 2n roztworu wodorotlenku sodowego. Mieszając, ogrzewa się do temperatury 80° i dodaje 20 części objętościowych roztworu siarczanu kobaltu o zawartości 3,25% kobaltu. Po skończonej metalizacji dodaje się do roztworu 4 części produktu przyłączenia tlenu etylenu, otrzymanego według przykładu I, ustęp A. Następnie zobojętnia się mieszaninę kwasem octowym i suszy w urządzeniu rozpyłowym. Zamiast preparatu farbiarskiego opisanego powyżej można do farbowania według przepisu podanego w pierwszym ustępie niniejszego przykładu stosować również następujące preparaty.

I. 0,01 mola chromowego związku kompleksowego barwnika z dwuazowanego kwasu 1-amino-2-hydroksynaftaleno-4-sulfonowego i 1-fenyl-3-metylo-5-pirazolonu, zawierającego na jedną cząsteczkę barwnika 1 atom chromu związanego kompleksowo, ogrzewa się z 0,01 mola barwnika wytworzonego z dwuazowanego kwasu 4-chloro-2-amino-1-hydroksybenzeno-6-sulfonowego i kwasu 5-pirazolono-3-karboksylowego w 300 cm³ wody z dodatkiem 20 cm³ 2n roztworu wodorotlenku sodowego do temperatury 90°, po czym miesza się przez kilka godzin w temperaturze 90 — 95°. Z chwilą ukończenia tworzenia się kompleksu dodaje się 3,5 g produktu przyłączenia tlenu etylenu, wytworzonego według przykładu I, ustęp A, ustala wartość pH klarownego roztworu na 7 za pomocą kwasu octowego i odparowuje pod próżnią. Preparat ten farbuje wełnę na bardzo czysty odcień czerwony wpadający w błękit.

II. 0,01 mola chromowego związku kompleksowego barwnika z dwuazowanego 5-nitro-

2-amino-1-hydroksybenzenu i kwasu 2-amino-naftaleno-6-sulfonowego, zawierającego na jedną cząsteczkę barwnika 1 atom chromu związanego kompleksowo, ogrzewa się z 0,01 mola barwnika wytworzonego z dwuazowanego kwasu 4-chloro-2-amino-1-hydroksybenzeno-6-sulfonowego i 5,8-dwuchloro-1-hydroksynaftalenu, w 300 cm³ wody z dodatkiem 20 cm³ 2n roztworu wodorotlenku sodowego, w ciągu kilku godzin do temperatury 90 — 95°. Z chwilą, gdy nie daje się już stwierdzić materiałów wyjściowych, zadaje się roztwór 4 g produktu przyłączenia tlenu etylenu, otrzymanego według przykładu I, ustęp A, a następnie zobojętnia się kwasem octowym i odparowuje do sucha. Stosując zwykły sposób barwienia w kąpieli zakwaszonej kwasem octowym z barwnikiem tym uzyskuje się na wełnie spokojną szarą barwę z odcieniem niebieskim.

Przykład VII. Postępuje się według danych przykładu I stosując opisany niżej kompleks chromowy. Uzyskuje się pełne czerwone wybarwienie.

Jeśli farbuje się bez dodatku produktu przyłączenia tlenu etylenu, uzyskuje się jedynie słabe, plamiste wybarwienie, bez praktycznego znaczenia.

Kompleks chromowy otrzymuje się następująco:

Do roztworu 39,9 części barwnika monoazowego z dwuazowanego kwasu 4-chloro-2-amino-1-hydroksybenzeno-6-sulfonowego i kwasu 5-pirazolono-3-karboksylowego w 800 częściach wody, dodaje się 100 części objętościowych roztworu salicylanu chromowosodowego, o zawartości 2,85% chromu. Gdy po kilku godzinach gotowania pod chłodnicą zwrotną nie można już stwierdzić obecności materiałów wyjściowych zobojętnia się ciemnoczerwony roztwór za pomocą kwasu octowego i odparowuje do sucha pod próżnią.

Przykład VIII. Postępuje się tak, jak w przykładzie I, jednak zamiast środka pomocniczego, którego wytwarzanie opisano tam pod A, stosuje się jeden z podanych w dalszym ciągu produktów przyłączenia tlenu etylenu, przy czym uzyskuje się również równomierne wybarwienia:

a) N-alkilopropylenodwuamina, której reszty alkilowe odpowiadają resztom kwasów tłuszczowych łożu + 8 moli tlenu etylenu.

b) N-alkilopropylenodwuamina, której reszty alkilowe są nierozgałęzione i nasycone i zawierają 16 — 18 atomów węgla + 6 moli tlenu etylenu.

c) Mieszanina behenyloaminy i arachidyloaminy — 8 — 20 moli tlenu etylenu.

d) Mieszanina amin, które otrzymuje się przez redukcję amidów kwasów tłuszczowych łożu + 6 do 8 moli tlenu etylenu.

e) N-dodecylopropylenodwuamina + 6 moli tlenu etylenu.

f) Dodecyloamina + 3 mole tlenu etylenu.

g) Dodecyloamina + 3 mole tlenu propylenu. Ten produkt przyłączenia tlenu propylenu otrzymuje się następująco: 24 części technicznej dodecyloaminy ogrzewa się w obecności 0,13 części drobno rozdzielonego sodu w strumieniu azotu do temperatury 160°. Następnie wprowadza się gazowy tlenek propylenu do chwili zaabsorbowania 19,5 jego części.

h) Kwaśny ester kwasu siarkowego, który można otrzymać według następującego przepisu:

79 części mieszaniny amin tłuszczowych (3/10 mola) składającej się z 30% heksadecyloaminy, 25% oktadecyloaminy i 45% oktadecenyloaminy poddaje się w obecności 0,8 części sodu reakcji z tlenkiem etylenu do czasu zaabsorbowania 106 jego części (24/10 mola). Temperatura reakcji wynosi początkowo 140 — 150° lecz można ją stopniowo obniżać do 120 — 125°. 30,75 części (1/20 mola) otrzymanego produktu przyłączenia tlenu etylenu zadaje się w kotle z mieszałem w temperaturze 60° najpierw w ciągu 15 minut — 5,4 częściami mocznika, a następnie w ciągu 30 minut — 5,4 częściami kwasu sulfaminowego (1/20 mola + + 10%), po czym mieszaninę utrzymuje się w strumieniu azotu, w ciągu 5 — 6 godzin, na wrzącej łaźni wodnej. Otrzymany produkt (41 części) rozpuszcza się dobrze w wodzie i reaguje obojętnie.

Przykład IX. Postępuje się według przepisu z przykładu I stosując jednak na miejsce wymienionych tam barwników zawierających chrom, jeden z podanych niżej 1:2-kompleksów metalowych, które można otrzymać w zwykły sposób, przy czym uzyskuje się również równomierne wybarwienia.

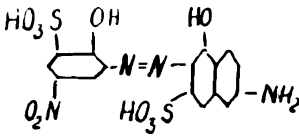
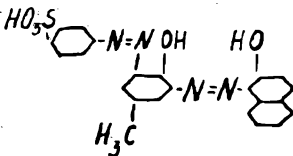
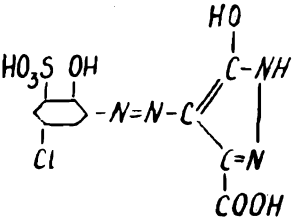
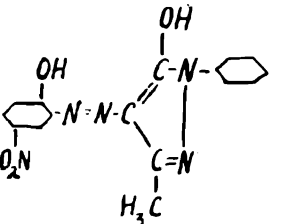
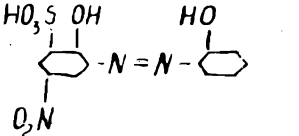
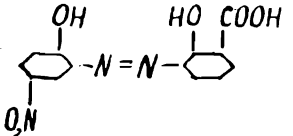
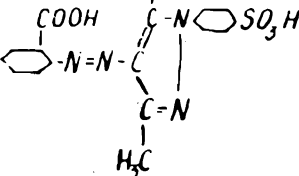
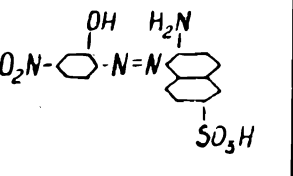
W tabeli A podane są 1:2-kompleksy, zawierające 2 cząsteczki tego samego barwnika związane z jednym atomem metalu w kompleks.

T a b e l a A

L. p.	Metal	Barwnik	Odcień na wełnie
I	Cr	$\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})-\text{N}=\text{N}-\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{HO})_2(\text{NH}_2)(\text{HO}_3\text{S})$	niebiesko-czarny
2	Co	jak I	niebieski
3	Cr	$\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{Cl})-\text{N}=\text{N}-\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{HO})_2(\text{NH}_2)(\text{HO}_3\text{S})$	błękit marnarski
4	Cr	$\text{HO}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{Cl})-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{HO})-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5$	brunatny
5	Cr	$\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})-\text{N}=\text{N}-\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{HO})_2(\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5)(\text{SO}_3\text{H})$	zielony
6	Cr	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})-\text{N}=\text{N}-\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{HO})_2(\text{SO}_3\text{H})$	brunatny wpadający w oliwkowy
7	Co	jak 6	czterwono-brunatny
8	Cr	$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})-\text{N}=\text{N}-\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{HO})_2(\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH})$	zielono-szary
9	Co	$\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})-\text{N}=\text{N}-\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{H}_2\text{N})(\text{SO}_3\text{H})$	niebieski
10	Cr	$\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{O}_2\text{N})-\text{N}=\text{N}-\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{H}_2\text{N})(\text{SO}_3\text{H})_2$	oliwkowy

W tabeli B podane są 1:2-kompleksy, zawierające po jednej cząsteczce dwóch różnych barwników związane z jednym atomem metalu.

T a b e l a B

L. p.	Metal	1. Barwnik	2. Barwnik	Odcień na wełnie
1	Cr			niebiesko-szary
2	Cr			czerwony
3	Cr			czarnó-brunatny
4	Cr			zielony

Przykład X. Przyrządza się kąpiel farbiarską z 4000 części wody, 3 części 4%-owego kwasu octowego, 0,25 części produktu przyłączenia tlenku etylenu opisanego w przykładzie

I pod A oraz 1 części 1:2-kompleksu chromowego barwnika monoazowego otrzymanego z dwuazowanego kwasu 1-amino-2-hydroksynaftaleno-4-sulfonowego i 1-fenyl-3-metylo-

5-pirazolonu. Do tej kąpieli wprowadza się w temperaturze 50° mieszaną tkaninę, składającą się z 80% wełny i 20% włókna poliamidowego (nylon). W ciągu 45 minut podnosi się temperaturę do wrzenia i farbuje dalej przez jedną godzinę w gotującej kąpieli. Uzyskuje się czerwone wybarwienie z jednakowym odcieniem na obu rodzajach włókien.

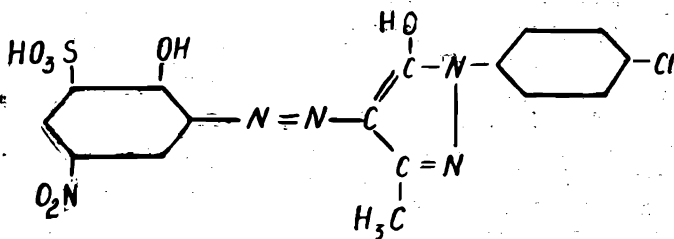
Jeżeli jako barwnik stosuje się 1:2-kompleks chromowy barwnika monoazowego, otrzymanego z dwuazowanego kwasu 1-amino-2-hydroksynaftaleno-4-sulfonowego i 2-hydroksynaftalenu, wówczas uzyskuje się również dobrze wyrównane, szare wybarwienie.

Przykład XI. Do kąpieli farbiarskiej składającej się z 4000 części wody, 5 części 40%-owego kwasu octowego, 10 części krystalicznego siarczuanu sodowego, 0,25 części produktu przyłączenia tlenu etylenu opisanego w przykładzie I i 1 części 1:2-kompleksu chromowego barwnika monoazowego, otrzymanego z dwuazowanego kwasu 1-amino-2-hydroksynaftaleno-4-sulfonowego i 1-fenilo-3-metylo-

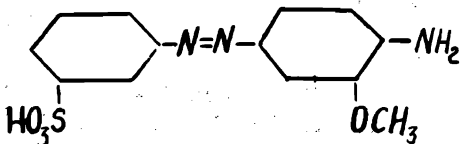
5-pirazolonu, wprowadza się w temperaturze 60° — 100 części wełny, ogrzewa w ciągu pół godziny do wrzenia i farbuje dalej przez godzinę we wrzącej kąpieli. Następnie przerywa się ogrzewanie i dodaje 3 części 25%-owego wodnego amoniaku. Po 15 minutach wyjmuje się wełnę z kąpieli, płucze natychmiast wodą i suszy. Uzyskuje się równomierne czerwone wybarwienie, którego trwałość na mokro jest znacznie lepsza, niż wówczas, gdy nie doda się amoniaku. Dodatek ten powoduje wzrost wartości pH z 5,0 do 8,0.

Zamiast amoniakiem można też podnieść wartość pH przy końcu procesu farbowania za pomocą sześciometylenocczteroaminy, trójetano-loominy lub dwurwęglanu sodowego.

Przykład XII. Przyrządza się kąpiel farbiarską z 5000 części wody, 0,5 części produktu pomocniczego opisanego w przykładzie I pod A, 5 części 40%-owego kwasu octowego i 0,5 części 1:2-kompleksu chromowego barwnika o wzorze:



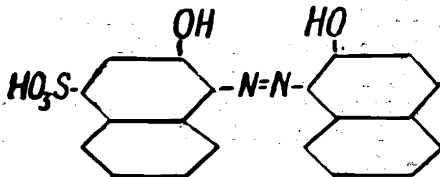
Do tej kąpieli o temperaturze 50° wprowadza się 100 części tkaniny, składającej się z jednakowych ilości wełny i viskozowej wełny celulozowej. Temperaturę podnosi się w ciągu 20 minut do 85°, utrzymuje ją na tej wysokości przez 20 minut, po czym podwyższa się ją dalej do wrzenia i farbuje jeszcze przez 30 minut w temperaturze wrzenia. Następnie przerywa się ogrzewanie i dodaje 3 części 25%-owego amoniaku. Wartość pH powinna wówczas wynosić około 8. Po 10 minutach dodaje się jedną część barwnika, który otrzymuje się przez kondensację barwnika monoazowego o wzorze:



w stosunku molowym 1:2, pod ciśnieniem i w obecności wodorotlenku sodowego, z kwa-

sem 4,4-dwunitrostitlbeno-2,2'-dwusulfonowym i utlenienie otrzymanego produktu za pomocą podchlorynu sodowego. Po dalszych 10 minutach dodaje się 20 części krystalicznego siarczuanu sodowego. Farbuje się w temperaturze wrzenia jeszcze przez 30 minut, po czym płucze się w zimnej wodzie i suszy. Otrzymuje się pomarańczowe wybarwienie o mniej więcej jednakowym odcieniu na obu rodzajach włókna.

Przykład XIII. Z 1:2-kompleksu chromowego barwnika o wzorze:



przygotowuje się pastę drukarską o składzie:

20 części barwnika	
50 „ mocznika	
180 „ zagęszczacza tragantowego 60:1000	
25 „ produktu przyłączenia tlenu etyle- nu opisanego w przykładzie I pod A	
30 „ 40-owego kwasu octowego	
20 „ olejku terpentynowego	
675 „ wody	

1000 części

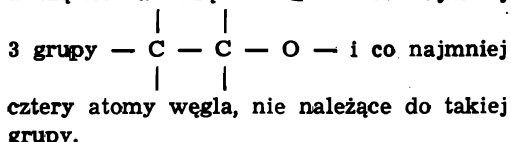
Tą pastą zadrukowuje się sposobem zwykłym na wełnę czesankową. Następnie zadrukowaną wełnę paruje się dwukrotnie za każdym razem przez 45 minut pod ciśnieniem atmosferycznym, po czym płucze się ją najpierw wodą zawierającą w litrze 2 cm³ 25%-owego amoniaku, a następnie czystą wodą i wykańcza w zwykły sposób.

Uzyskany szaro-niebieski druk jest znacznie intensywniejszy aniżeli druk wytworzony w ten sam sposób, lecz bez produktu przyłączenia tlenu etylenu.

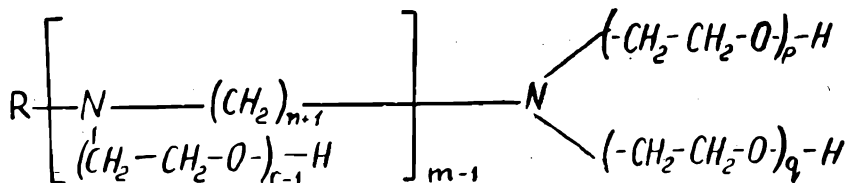
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób barwienia włókien zawierających azot i dających się barwić barwnikami kwaśnymi, znamieny tym, że włókna te barwi się w wodnej kąpieli barwnikami stanowiącymi zasadniczo związki 1:2-kompleksowe chromowe lub kobaltowe barwników azowych zawierające w cząsteczce kompleksu metalowego co najmniej dwie kwaśne grupy nadające właściwości rozpuszczania się w wodzie, przy czym barwi się w obecności związków, zawierających co najmniej jeden zasadowy atom azotu, z którym związana jest co najmniej jedna reszta

zawierająca łańcuch poliglikoloeterowy, a cząsteczka związku zawiera co najmniej



2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że podaną metodą barwi się wełnę.
3. Sposób według zastrz. 1, 2, znamieny tym, że stosuje się związki kompleksowe barwników zawierające w cząsteczce kompleksu barwnika z metalem co najmniej jedną grupę kwasu sulfonowego.
4. Sposób według zastrz. 3, znamieny tym, że stosuje się barwniki zawierające w cząsteczce kompleksu barwnika z metalem co najmniej dwie grupy kwasu sulfonowego.
5. Sposób według zastrz. 4, znamieny tym, że stosuje się barwniki, w których dwie cząsteczki barwnika monoazowego, zawierające każda co najmniej jedną grupę kwasu sulfonowego, związane są kompleksowo z atomem chromu lub kobaltu.
6. Sposób według zastrz. 1—5, znamieny tym, że stosuje się takie związki z zasadowym atomem azotu, które zawierają grupy $-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} -$.
7. Sposób według zastrz. 6, znamieny tym, że stosuje się takie związki z zasadowym atomem azotu, które zawierają co najmniej jedną alifatyczną resztę o co najmniej 8 związanych ze sobą atomach węgla.
8. Sposób według zastrz. 7, znamieny tym, że stosuje się zasadowe związki azotowe o wzorze:



w którym R oznacza najkorzystniej nierozgałęzioną alifatyczną resztę węglowodorową o co najmniej 12, a najkorzystniej 16 — 20 atomach węgla, m i n oznaczają liczby całkowite o wartości najwyżej 2, zaś p, q oraz r oznaczają liczby całkowite, przy czym suma p + q + (m — 1) (r — 1) wynosi co najmniej 3, a najkorzystniej 8 — 20.

9. Sposób według zastrz. 1 — 8, znamieny

tym, że ilość zasadowego związku azotowego wynosi około 1/4 do 1/2 ilości barwnika, co najmniej jednak 0,2% ciężaru włókna.

10. Sposób według zastrz. 1 — 9, znamieny tym, że wartość pH kąpieli farbiarskiej wynosi około 3 — 7, najkorzystniej 3 — 5.
11. Sposób według zastrz. 1 — 10, znamieny tym, że farbuje się przy wartości pH po-

nżej 6 zaś po wchłonięciu przez włókna potrzebnej ilości barwnika podwyższa wartość pH kąpeli farbiarskiej powyżej 6.

12. Preparaty nadające się do przeprowadzania sposobu według zastrz. 1 — 11, znamienne tym, że jako barwniki zawierają głównie związki 1:2-kompleksowe chromowe lub kobaltowe barwników monoazowych, zawierające w cząsteczce kompleksu metalowego co najmniej dwie kwaśne grupy nadające rozpuszczalność w wodzie, a ponadto zawierają związki, zawierające co najmniej jeden zasadowy atom azotu, z którym zwią-

zana jest co najmniej jedna reszta zawierająca łańcuch poliglikoloeterowy, a cząsteczka związku zawiera co najmniej 4 gru-

py — $\begin{array}{c} | \quad | \\ \text{C} - \text{C} - \text{O} - \\ | \quad | \end{array}$ — oraz co najmniej 4 atomy węgla, nie należące do takiej grupy.

CIBA, Société Anonyme

Zastępca: inż. Józef Felkner
rzecznik patentowy