



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr ———

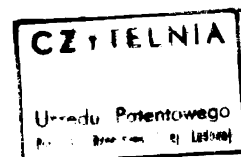
Int. Cl.⁴ C09B 45/06

Zgłoszono: 84 09 13 (P. 249597)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 85 07 16

Opis patentowy opublikowano: 1987 09 30



Twórcy wynalazku: Chrystian Przybylski, Anna Polka, Barbara Klimek

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

Sposób otrzymywania nowego asymetrycznego barwnika chromokompleksowego typu 1 : 2

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nowego asymetrycznego barwnika chromokompleksowego typu 1 : 2 o wzorze 1 do barwienia włókien proteinowych i poliamidowych oraz skóry na kolor czerwony.

Nowy barwnik otrzymuje się sposobem według wynalazku na drodze reakcji kompleksu chromowego typu 1 : 1 barwnika monoazowego wzorze 2 z barwnikiem monoazowym o wzorze 3, użytym w ilości równomolowej lub w ilości bliskiej ilości równomolowej, w środowisku wodnym przy pH = 5,0-10,0, korzystnie 6,0-7,0, w temperaturze powyżej 70°C, a następnie wyodrębnienia utworzonego asymetrycznego barwnika chromokompleksowego. Nowy barwnik może być również otrzymywany sposobem według wynalazku na drodze reakcji kompleksu chromowego typu 1 : 1 barwnika monoazowego o wzorze 3 z barwnikiem monoazowym o wzorze 2, użytym w ilości równomolowej lub w ilości bliskiej ilości równomolowej, w środowisku wodnym przy pH = 5,0-10,0, korzystnie 6,0-7,0 w temperaturze powyżej 70°C, a następnie wyodrębnienia utworzonego asymetrycznego barwnika chromokompleksowego.

Barwnik monoazowy o wzorze 2 jest znany jako C. I. Mordant Red 7; C. I. 18 760, a sposób jego otrzymywania polega na sprzęganiu kwasu 1,2-dwuazooksynaftalenosulfonowego-4 z 1-fenylo-3-metylopirazonem-5. Kompleks chromowy typu 1 : 1 barwnika monoazowego o wzorze 2 jest również znany jako C. I. Acid Red 201; C. I. 18 761, a znany sposób jego wytworzenia polega na ogrzewaniu barwnika monoazowego o wzorze 2 z mrówczanem chromu w temperaturze 115-130°C pod ciśnieniem w silnie kwaśnym środowisku wodnym.

Barwnik monoazowy o wzorze 3 jest znany i otrzymywany przez sprzęganie zdwuazowanego kwasu 2-amino-6-nitrofenolosulfonowego-4 z 1-fenylo-3-metylopirazonem-5. Znany jest jako C. I. Acid Orange 72; C. I. 18 740 kompleks chromowy typu 1 : 1 wytwarzany przez ogrzewanie tego barwnika z siarczanem lub mrówczanem chromu w temperaturze 130°C pod ciśnieniem w silnie kwaśnym środowisku wodnym w czasie 6 godzin.

Wytworzony w znany sposób kompleks chromowy typu 1 : 1 barwnika monoazowego o wzorze 2 lub barwnika monoazowego o ogólnym wzorze 3 korzystnie wyodrębnia się z mieszaniny poreakcyjnej przez ewentualne wysolenie i odfiltrowanie.

Do wodnej zawiesiny wytworzonego kompleksu chromowego typu 1 : 1 dodaje się drugi barwnik monoazowy w ilości równomolowej lub w ilości zbliżonej do ilości równomolowej, nastawia dodatkiem czynnika alkalicznego pH na 5,5-10,0, korzystnie 6,0-7,0 i całość ogrzewa do temperatury powyżej 70°C, korzystnie do temperatury 80-90°C. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się utrzymując pH = 5,5-10,0 do chwili zakończenia reakcji, po czym wyodrębnia utworzony asymetryczny barwnik chromokompleksowy typu 1 : 2.

Otrzymywane sposobem według wynalazku produkty mogą być wyodrębniane przez wysole nie chlorkiem sodowym lub potasowym, ewentualnie podkwaszenie i odfiltrowanie wytrąconego osadu. Stwierdzono jednak, że korzystnie jest wyodrębniać je przez wysuszenie mieszaniny poreakcyjnej, zwłaszcza przez suszenie mieszaniny poreakcyjnej w suszarni rozpyłowej.

Suszenie mieszaniny poreakcyjnej w suszarni rozpyłowej może być prowadzone po dodaniu do tej mieszaniny środka wypełniającego (środków wypełniających) i/lub środków dyspergujących i zwilżających i/lub środka antypylnego.

Otrzymany sposobem według wynalazku asymetryczny barwnik chromokompleksowy typu 1 : 2 charakteryzuje się wysoką rozpuszczalnością w zimnej i gorącej wodzie i barwi w dowolnym stadium przerobu włókna proteinowe i poliamidowe, mieszanki włókien poliamidowych i wełnianych oraz skórę na drodze wyczerpywania z obojętnych lub korzystnie ze słabo kwaśnych kąpiei na kolor czerwony o odcieniu niebieskim. Uzyskiwane wybarwienia są równe i odznaczają się dobrymi lub bardzo dobrymi odpornościami na czynniki mokre, tarcie i światło. Barwnik o wzorze 1 może być również stosowany w barwieniu poliamidu w masie.

Otrzymywany sposobem według wynalazku barwnik może być stosowany również w kompozycjach z innymi barwnikami metalokompleksowymi, z barwnikami kwasowymi, bezpośrednimi lub zawiesinowymi do barwienia włókien poliamidowych i proteinowych oraz mieszanek tych włókien z innymi rodzajami włókien.

Barwnik otrzymany sposobem według wynalazku w postaci pasty albo po wysuszeniu jako proszek względnie w postaci roztworu, który stanowi mieszanina poreakcyjna po reakcji chromowania, służy do wytwarzania środków barwiących w postaci proszków lub płynów. Środki barwiące w postaci proszków zawierają, obok barwnika otrzymanego sposobem według wynalazku, środki wypełniające i/lub środki dyspergujące i zwilżające i/lub środki o działaniu antypylnym. Jako środki wypełniające mogą być zastosowane np. chlorek sodowy, siarczan sodowy, fosforan sodowy, heksametafosforan sodowy, znany jako Polifos, mocznik, dekstryna lub glukoza albo mieszanina tych związków. Jako środki dyspergujące mogą być użyte np. sól dwusodowa kwasu dwunaftalenometanodwusulfonowego, znana jako Dyspergator NNO, produkt dwuetapowej kondensacji mieszaniny o-, m- i p-krezoli z formaldehydem i kwasem 2-naftolo-6-sulfonowym o nieustalonej budowie chemicznej, otrzymywany sposobem według patentów polskich nr nr 56 114 i 66 780, znany jako Dyspergator S-65 albo produkt uboczny otrzymywania celulozy metodą siarczynowania, zawierający sole sodowe kwasów ligninosulfonowych. Jako środki zwilżające mogą być zastosowane np. sól sodowa kwasu butylonaftalenosulfonowego, znana jako Nekalina S, sól sodowa kwasu dwubutylonaftalenosulfonowego, znana pod nazwą Nekal BX lub sól sodowa sulfobursztynianu dwu-2-etyloheksylowego, znana jako Zwilżacz SBO. Jako środki o działaniu przeciwpylnym mogą być przykładowo stosowane środki oparte na olejach mineralnych lub silikonowych, np. mieszanina oleju wrzecionowego z emulgatorem niejonowym, znana pod nazwą Olan G. Środki barwiące w postaci płynu mogą być sporządzone jako roztwory lub dyspersje w układach wodnych, wodno-rozpuszczalnikowych lub rozpuszczalnikowych. Jako rozpuszczalniki mogą być używane np. glikole mono-, dwu i trójetylenowe, ich etery i estry, polikole, mono-, dwu i trójetanolaniliny, N-metylopirolidon, kwasy mrówkowy, octowy, propionowy, dwumetyloformamid i dioksan. Formy płynne mogą zawierać ponadto substancje hydrotropowe i/lub określone powyżej środki dyspergujące i zwilżające i/lub środki biobójcze i/lub środki stabilizujące pH. Jako substancje hydrotropowe mogą być stosowane np. mocznik, tiomocznik, ich pochodne metylowe, kaprolaktam, ksylenosulfonian sodowy, amidy kwasowe. Jako środki biobójcze mogą być użyte pochodne krezoli jak np. p-chloro-m-krezol, znany pod nazwą Raschid.

Otrzymywane środki barwiące mają żadaną koncentrację barwną, w formie proszków są niepyłne, odznaczają się bardzo dobrą rozpuszczalnością w zimnej i gorącej wodzie i mogą być stosowane także w kompozycjach z innymi środkami barwiącymi, zawierającymi barwniki metalo-

kompleksowe, kwasowe, bezpośrednie lub zawieszinowe, do barwienia metodami okresowymi lub ciągłymi i do druku włókien poliamidowych i proteinowych oraz mieszanek tych włókien z innymi rodzajami włókien oraz do barwienia skóry.

Wynalazek ilustrują, nie ograniczając jego zakresu następujące przykłady, w których części i procenty oznaczają części i procenty wagowe, a stopnie temperatury podano w stopniach Celsjusza:

Przykład I. 30,4 części zasadowego siarczanu chromu, zawierającego 25% Cr_2O_3 rozpuszcza się w 350 częściach wody, dodaje 19,0 części 85% kwasu mrówkowego i ogrzewa do temperatury 95-100°. Po 30 minutach ogrzewania w tej temperaturze dodaje się 42,4 części barwnika o wzorze 2, po rozmieszaniu rozcieńcza dodatkem 700 części wody i nastawia pH na ok. 2,0 przez wprowadzenie kwasu siarkowego. Całość ogrzewa się w temperaturze ok. 120° pod ciśnieniem w czasie 2 godzin. Osad kompleksu chromowego typu 1 : 1 odfiltruje się i uzyskaną pastę rozprowadza w 500 częściach wody. Nastawia się pH zawiesiny na ok. 7,0 dodatkem ługu sodowego 30% i wprowadza 41,6 części barwnika monoazowego o wzorze 3. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do temperatury 80° i miesza w tej temperaturze w czasie 1 godziny, utrzymując pH = 6-7. Uzyskany roztwór asymetrycznego barwnika chromokompleksowego o wzorze 1 suszy się w suszarni rozpyłowej przy temperaturze powietrza na wlocie 150-160°, a na wylocie -70-80°. Otrzymuje się ciemnobrunatny proszek barwiący wełnę, poliamid i skórę na kolor czerwony o odcieniu niebieskim.

Przykład II. 30,4 części zasadowego octanu chromu, zawierającego 25% Cr_2O_3 rozpuszcza się w 350 częściach wody, dodaje 19,0 części kwasu mrówkowego 85% i ogrzewa do temperatury 95-100°. Po ogrzaniu w tej temperaturze w czasie 30 minut dodaje się 41,6 części barwnika monoazowego o wzorze 3, rozcieńcza dodatkem 700 części wody i nastawia kwasem siarkowym pH na ok. 2,0. Całość ogrzewa się pod ciśnieniem w temperaturze 120-130°C w czasie 6 godzin. Osad kompleksu chromowego typu 1 : 1 odfiltruje się, uzyskaną pastę rozprowadza w 500 częściach wody i nastawia pH zawiesiny na ok. 7,0 dodatkem ługu sodowego 30%. Wprowadza się do zawiesiny 42,4 części barwnika monoazowego o wzorze 2 i mieszaninę reakcyjną ogrzewa w temperaturze 80-85° w czasie 1,5 godziny, utrzymując pH = 6-7. Uzyskany roztwór asymetrycznego barwnika chromokompleksowego o wzorze 1 suszy się owiewowo w temperaturze 80-85°. Otrzymuje się kruchy ciemnobrunatny produkt, który barwi włókna poliamidowe, wełnę oraz skórę na kolor czerwony o odcieniu niebieskim.

Przykład III. Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie I i do uzyskanego roztworu asymetrycznego barwnika chromokompleksowego o wzorze 1 dodaje 15,0 części bezwodnego siarczanu sodowego oraz 1,0 części Olanu G. Wytworzoną mieszaninę suszy się w suszarni. Otrzymuje się produkt w postaci środka barwiącego o ustalonej koncentracji farbiarskiej który stanowi ciemnobrunatny, niepylny proszek.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób otrzymywania nowego asymetrycznego barwnika chromokompleksowego typu 1 : 2 o wzorze 1, **znamienny tym**, że kompleks chromowy typu 1 : 1 barwnika monoazowego o wzorze 2 poddaje się reakcji z barwnikiem monoazowym o wzorze 3, użytym w ilości równomolowej lub w ilości bliskiej ilości równomolowej, w środowisku wodnym przy pH = 5,0-10,0, korzystnie 6,0-7,0, w temperaturze powyżej 70°C, a następnie wyodrębnia utworzony barwnik asymetryczny chromokompleksowy.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że asymetryczny barwnik chromokompleksowy wyodrębnia się przez wysuszenie mieszaniny poreakcyjnej.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że asymetryczny barwnik chromokompleksowy wyodrębnia się przez suszenie mieszaniny poreakcyjnej w suszarni rozpyłowej, ewentualnie po uprzednim dodaniu tej mieszaniny środka wypełniającego (środków wypełniających) i/lub środka o działaniu dyspergującym i zwilżającym i/lub środka antypylnego.

4. Sposób otrzymywania nowego asymetrycznego barwnika chromokompleksowego typu 1 : 2 o wzorze 1, **znamienny tym**, że kompleks chromowy typu 1 : 1 barwnika monoazowego o wzorze 3 poddaje się reakcji z barwnikiem monoazowym o wzorze 2, użytym w ilości równomolo-

wej lub w ilości bliskiej równomolowej, w środowisku wodnym przy $\text{pH} = 5,0-10,0$, korzystnie $6,0-7,0$, w temperaturze powyżej 70°C , a następnie wyodrębnia utworzony asymetryczny barwnik chromokompleksowy.

5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że asymetryczny barwnik chromokompleksowy wyodrębnia się przez wysuszenie mieszaniny poreakcyjnej.

6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że asymetryczny barwnik chromokompleksowy wyodrębnia się przez suszenie mieszaniny poreakcyjnej w suszarni rozpyłowej, po ewentualnym dodaniu do tej mieszaniny środka wypełniającego (środków wypełniających) i/lub środka o działaniu dyspergującym i zwilżającym i/lub środka antypylnego.

