



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 04.05.1971 (P. 147924)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 25.04.1973

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1976

MKP C09b 67/00

Int. Cl.² C09B 67/00

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Ciba-Geigy AG. Bazylea (Szwajcaria)

**Środek barwiący stanowiący stężone, kwaśne roztwory soli
kationowych barwników z szeregu 1,2-piranu**

1

Przedmiotem wynalazku jest środek barwiący stanowiący stężone, kwaśne roztwory soli barwników kationowych z szeregu 1,2-piranu, które stosuje się do barwienia lub drukowania materiału organicznego, a zwłaszcza włóknotwórczego poliakrylonitrylu oraz materiałów tekstylnych z kwasno modyfikowanych włókien syntetycznych.

Jak wiadomo operacje manipulowania i stosowania barwników w postaci proszków a w szczególności bardzo silnie barwiących barwników kationowych (jak na przykład ich odważanie, przelewanie i napełnianie lub rozpuszczanie) związane są z nieprzyjemnym pyleniem, co nie tylko w uciążliwy i niehigieniczny sposób odczuwa personel operujący proszkami barwników lecz także powoduje stałe zanieczyszczenie pomieszczeń, stanowisk pracy i aparatury, wymagające odpowiednich urządzeń ochronnych. Zanieczyszczenie powietrza cząstkami barwników może powodować plamienie innych, dających się zabarwiać materiałów i przykładowo może uczynić niezdadnymi do użytku bezbarwne lub jednobarwne zabarwione materiały włókiennicze.

Oprócz tych wad, dających się odczuć podczas wytwarzania i stosowania pylistych barwników, zjawisko pylenia może powodować poważne szkody materiałowe.

Barwniki kationowe w postaci proszków często trudno rozpuszczają się w wodzie na skutek złej zwilżalności, a przy dodawaniu wody ulegają zbr-

2

leniu. Sporządzanie kąpeli farbiarskich jest przez to utrudnione i czasochłonne. Istnieje więc potrzeba usunięcia wyżej podanych wad. W tym celu czyniono już różne propozycje. Zalecano wprowadzać do handlu barwniki kationowe w postaci mniej lub bardziej stężonych roztworów. Z soli barwnych wytwarzano najpierw odpowiednie wolne zasady barwników, które dalej przekształcano w sole rozpuszczalnych w wodzie kwasów karboksylowych a następnie te sole kwasów karboksylowych rozpuszczano w pewnych, bezwodnych lub zawierających wodę i mieszających się w każdym stosunku z wodą rozpuszczalnikach organicznych (na przykład w alkoholach wielowodorotlenowych i ich estrach lub eterach, polieterach, amidach, laktonach, nitylach, dwumetylosulfotlenku, czterowodorofuranie lub dioksanie), uzyskując stosunkowo stężone roztwory. Znacznie mniej kłopotliwa metoda polegała na rozpuszczeniu amoniowych zasad barwników kationowych w wodnych roztworach kwasów alifatycznych (na przykład w kwasie octowym) w obecności niejonotwórczego dyspergatora.

Według innego, znanego sposobu barwniki kationowe w postaci zasad lub soli organicznych albo nieorganicznych rozpuszcza się w niższym α -lub β -hydroksyalkilonitrylu lub α - albo β -alkoksyalkilonitrylu. Wyżej wymienione sposoby mają tę wadę, że można je stosować tylko w odniesieniu do określonych barwników kationowych, tworzących sta-

bilne zasady barwne jak na przykład barwniki trójfenylometanowe. Zaproponowano następnie rozpuszczać barwniki zasadowe w mieszaninie składającej się z rozpuszczonego w wodzie kwasu karboksylowego i rozpuszczalnika pośredniego jak na przykład jednoalkoholu, mającego grupy aldehydowe, ketonowe lub wewnętrzne grupy eterowe. Roztwory takie mają również ograniczone zastosowanie, gdyż po rozcieńczeniu wodą wykazują bardzo niską wartość pH.

Stwierdzono obecnie, że otrzymuje się nowe, stężone, kwaśne roztwory soli barwników kationowych szeregu 1,2-piranu wolne od wyżej wymienionych wad oraz trwałe podczas przechowywania i bezpośrednio gotowe do użytku, jeżeli do wytworzenia roztworu barwnika użyje się jako rozpuszczalnika pośredniego zasady organicznej rozpuszczalnej w wodzie. Wyżej wymienione nowe, stężone kwaśne roztwory zawierają sole kationowych barwników szeregu 1,2-piranu, nie mające żadnych podstawników, rozpuszczalną w wodzie zasadę organiczną, rozpuszczalną w wodzie kwas karboksylowy oraz wodę, a ewentualnie mogą zawierać także i inne rozpuszczalniki organiczne. Jako sole barwników kationowych szeregu 1,2-piranu stosuje się korzystnie sole barwne benzeno-1,2-piranu, zawierające grupy cykloamoniowe i odpowiadające wzorowi 1. We wzorze tym R oznacza ewentualnie skondensowany z pierścieniem benzenowym N-czwartorzędowany pierścień azolowy lub azynowy, który korzystnie połączony jest z pierścieniem benzeno-1,2-piranowym w pozycji orto do czwartorzędowej grupy amoniowej. Symbole R_1 i R_2 oznaczają (każdy z nich) wodór, ewentualnie podstawiony rodnik alkilowy lub cykloalkilowy lub też R_1 i R_2 wspólnie z łączącym je atomem azotu (i ewentualnie z włączeniem dalszych heteroatomów) oznaczają rodnik heterocykliczny. Korzystnie jest przy tym gdy R_1 i R_2 są identyczne i stanowią niższe rodniki alkilowe, a w szczególności rodniki metylowe lub etylowe. We wzorze 1 symbol Y oznacza grupę $=NH$ lub $=O$ zaś symbol X oznacza anionowy równoważnik kwasu.

Z pomiędzy tych barwników kationowych szczególnie przydatne są sole barwne o wzorze 1, w którym R oznacza N-czwartorzędowany pierścień benzenoazolowy, połączony z pierścieniem benzeno-1,2-piranowym w pozycji orto względem czwartorzędowej grupy amoniowej.

Następnie nadają się sole barwne o wzorze 1, w którym R oznacza ewentualnie skondensowany z pierścieniem benzenowym, N-czwartorzędowany pierścień azynowy, połączony z pierścieniem kumarynowym w pozycji para względem czwartorzędowanego atomu azotu, zaś Y oznacza atom tlenu a R_1 , R_2 i X mają znaczenie podane przy wzorze 1.

Rozpuszczalność stosowanych według wynalazku soli barwnych jest zależna od rodzaju anionu X. Przykładowo korzystniejsze są proste aniony niż złożone. Najbardziej odpowiedni anion można łatwo określić za pomocą wstępnych prób, X może być anionem metylosiarczanowym, etylosiarczanowym, octanowym, siarczanowym, fosforanowym, azotanowym lub korzystnie chlorkowym. W pewnych przy-

padkach X może być także anionem tróchlorocynkowym. Korzystnie jest przy tym tak dobrać zawartość kwasu i zasady, żeby kwas był w nadmiarze równoważnikowym, a zwłaszcza, żeby po rozcieńczeniu wodą 5–40 g stężonego roztworu barwnika w jednym litrze wody miało wartość pH od 3,5 do 5.

Odpowiednimi, dającymi się zastosować według wynalazku organicznymi zasadami są przykładowo: rozpuszczalne w wodzie pierwszo-, drugo-, i trzeciorzędowe alkiloaminy (jak na przykład dwuetyloamina, trójetyloamina, n-propyloamina, izopropyloamina, n-butyloamina, II-rzęd.-butyloamina, III-rzęd.-butyloamina, dwubutyloamina, n-amyloamina, II-rzęd.-amyloamina i III-rzęd.-amyloamina), rozpuszczalne w wodzie aminoalkiloaminy (na przykład etyleno-dwuamina) dwumetyloaminoetyloamina, 1,2-lub 1,3-propylenodwuamina, 2,3-butylenodwuamina dwuetylenotrójamina, rozpuszczalne w wodzie cykloalkiloaminy (na przykład cykloheksyloamina), rozpuszczalne w wodzie aryloalkiloaminy (na przykład benzyloamina), rozpuszczalne w wodzie aminy heterocykliczne (na przykład piperydyna, N-metylopiperydyna, pirydyna, pikolina, morfolina, i piperazyna) jak również mocznik i jego N,N-podstawione pochodne.

Szczególnie wartościowymi są pierwszo-, drugo-, i trzeciorzędowe aminy, mające co najmniej jedną niższą grupę hydroksyalkilową jak na przykład hydroksyalkiloaminy (na przykład β -hydroksyetyloamina, γ -hydroksypropyloamina lub β , γ -dwydroksypropyloamina), bis-hydroksyalkiloaminy [na przykład bis-(β -hydroksyetylo)-amina, bis-(γ -hydroksypropylo)-amina lub bis-(α -metylo- β -hydroksyetylo)-amina], tris-hydroksyalkiloaminy [jak na przykład tris-(β -hydroksyetylo)-amina], N-alkilo-N-hydroksyalkiloaminy (na przykład N-metylo- lub N-etylo-N- β -hydroksyetyloamina albo też N-metylo- lub N-etylo-N- γ -hydroksypropyloamina), N,N-dwualkilo-N-hydroksyalkiloaminy (na przykład N,N-dwumetylo- lub N,N-dwuetylo-N- γ -hydroksypropyloamina albo też N,N-dwumetylo-N- β -hydroksyetyloamina) a następnie niższe N-alkoksyalkiloaminy (na przykład β -metoksyetyloamina β -etoksyetyloamina, γ -metoksypropyloamina lub β -etoksybutyloamina), niższe N-alkoksyalkilo-N-alkiloaminy (jak na przykład N- β -metoksyetylo-N-metyloamina), niższe N-alkoksyalkilo-N-hydroksyalkiloaminy (na przykład N- β -etoksyetylo-N- β -hydroksyetyloamina oraz niższe N,N-bis-alkoksyalkiloaminy [na przykład bis-(β -metoksyetylo)-amina lub bis-(β -etoksyetylo)amina]. Szczególnie dobrze nadaje się β -etanolamina.

Rozpuszczalnymi w wodzie kwasami karboksylowymi mogą być przykładowo rozpuszczalne w wodzie kwasy jedno- lub dwukarboksylowe, korzystnie alifatyczne kwasy jednokarboksylowe, mające od 1 do 4 atomów węgla. Równie dobrze nadają się rozpuszczalne w wodzie kwasy hydroksykarboksylowe. Przykładowo tego rodzaju kwasami karboksylowymi są: kwas mrówkowy, octowy, propionowy, masłowy, akrylowy, maleinowy, bursztynowy, glikolowy, winowy, chlorooctowy, metoksyoctowy, etoksyoctowy oraz kwas mlekowy.

Stężone roztwory według wynalazku mogą za-

wierać jako dalsze organiczne rozpuszczalniki następujące związki: jednowodorotlenowe, niższe alkohole alifatyczne (na przykład metanol, etanol, n-propanol lub izopropanol, etylenochlorohydryna i butanol), dwu- i trójwodorotlenowe alkohole alifatyczne i ich niższe alkiloetery (na przykład glikol etylenowy, glikol propylenowy, glikol dwuetylenowy, glikol dwupropylenowy, α -metylo-trójmetylenoglikol, sześciometylenoglikol, glikol trójetylenowy, butandiol-1,4, gliceryna, dwugliceryna, tioldwuetylenoglikol, γ -chloropropylenoglikol, eter jednometylowy-, jednoetylowy- lub jednopropylowy glikolu etylenowego, eter jednometylowy-, jednoetylowy-, jednopropylowy- lub jednobutylowy glikolu dwuetylenowego, eter jednopropylowy glikolu trójetylenowego, eter jednobutylowy glikolu trójetylenowego, 3-metoksybutanol) a także alkohol benzylowy, fenoksyetanol, chlorofenoksyetanol, alkohol furfurylowy lub czterowodorofurfurylowy jak również cykliczne etery (na przykład dioksan lub czterowodorofuran).

Można również stosować estry niższych kwasów karboksylowych z powyższymi, niższymi alkoholami alifatycznymi (na przykład octan glikolu etylenowego, octan 2-metoksyetanolu, octan etylu, maślan etylu, octan gliceryny), jak również niższe ketony alifatyczne (na przykład aceton, metyloetyloketon, metyloizobutyloketon lub acetonyloacetone), amidy niższych alifatycznych kwasów jednokarboksylowych, wywodzące się z amoniaku i pierwszo- lub drugorzędowych amin alifatycznych (na przykład formamid, dwumetyloformamid, acetamid, dwumetyloacetamid, N-metyloacetamid lub bis- β -hydroksyetyloformamid).

Odpowiednimi rozpuszczalnikami, dającymi się dodatkowo stosować według wynalazku są także mieszające się z wodą hydroksyketony na przykład alifatyczne ketole na przykład acetal, propionylkarbinol, acetoina, acetyldwumetylokarbinol, 1-hydroksy-3-acetylopropan, 1-hydroksy-4-acetylobutan, hydroacetyloacetone a w szczególności alkohol dwuacetonowy (jak również nitryle niższych alifatycznych kwasów karboksylowych (na przykład acetonitryl, cyjanohydrona etylenowa, cyjanohydryna propylenowa, chlorocyjanohydryna, nitryl kwasu glikolowego, nitryl kwasu mlekowego, β -hydroksypropionitryl, etoksyacetonitryl, β -metoksypropionitryl, β -etoksypropionitryl, β -butoksypropionitryl lub β -hydroksy- β -etoksypropionitryl). Dalszymi rozpuszczalnikami organicznymi, które można stosować według wynalazku są laktamy (na przykład N-metylopirolidon), laktony (butyrolaktone) oraz dwualkilosulfotlenki (na przykład dwumetylosulfotlenek, sulfolan, sulfolen, czterometylenosulfon i bis-hydroksyetylenosulfon).

Ilościowa zawartość soli barwników kationowych w stężonych roztworach według wynalazku powinna być możliwie jak najwyższa i wynosić co najmniej około 10%, a korzystnie od 15 do 50% wagowych, w odniesieniu do całkowitego ciężaru roztworu.

Niezbędna minimalna zawartość zasady organicznej zależy od wymaganej wartości pH dla kąpieli farbiarskiej. W pewnych przypadkach wystarcza 2,5% wagowych zasady.

Do wytwarzania roztworów według wynalazku korzystnie jest stosować zasadę w ilości wynoszącej od 3 do 20% całkowitego ciężaru roztworu. Ilościowy udział rozpuszczonego w wodzie kwasu karboksylowego zależy od rozpuszczalności użytego barwnika zasadowego i wynosi z reguły od 15 do 60% całkowitej wagi roztworu. Zawartość wody w stężonych roztworach wynosi zwykle od 10 do 60% wagowych.

Stężone roztwory według wynalazku, wykazujące korzystne właściwości zawierają: 15–40% wagowych kationowej soli barwnej, 3–15% wagowych rozpuszczalnej w wodzie zasady organicznej (w szczególności etanoloaminy), 25–60% wagowych rozpuszczalnego w wodzie kwasu karboksylowego (w szczególności kwasu octowego) i 20–60% wagowych wody.

Inne, korzystne stężone roztwory według wynalazku zawierają: barwnik kationowy, mieszający się z wodą rozpuszczalnik organiczny, alifatyczny kwas jednokarboksylowy, mający 1–4 atomów węgla (korzystnie kwas mrówkowy lub octowy), wodę i alkanoloaminę, a w szczególności etanoloaminę.

Wzajemny stosunek komponentów, tworzących tego rodzaju stężone roztwory może być bardzo różny i wynosi (w odniesieniu do całkowitego ciężaru roztworu): sól barwną od 10 do 40%, rozpuszczalnik organiczny od 5 do 20%, alifatyczny kwas jednokarboksylowy od 15 do 60%, woda od 15 do 60% i alkanoloamina od 3 do 15%. Według wynalazku stężone roztwory soli barwników kationowych szeregu 1,2-piranu mogą zawierać też inne środki pomocnicze. Mogą zawierać na przykład środki kompleksujące jony metali, tworzące trwałe, rozpuszczalne w wodzie, bezbarwne kompleksy z jonami metali, znajdujących się przypadkowo w stężonych roztworach barwników.

Odpowiednimi środkami kompleksującymi są związki nieorganiczne, jak na przykład, rozpuszczalne w wodzie polifosforany lub polimetafosforany, korzystnie jednak związki organiczne, zawierające co najmniej dwie związane atomy azotu, ewentualnie dalej podstawione grupy karboksylowe, jak na przykład kwas nitrylotrójocowy, kwas etylenodwuaminocteroocowy, kwas β -hydroksyetylo-etylenodwuaminotrójocowy, kwas cykloheksylenodwuaminocteroocowy lub kwas dwuetylenotrójaminopięcioocowy albo też rozpuszczalne w wodzie sole tych kwasów. Następnie mogą to być także kwasy wielokarboksylowe, zawierające grupy hydroksylowe (na przykład kwas cytrynowy lub kwas glikonowy).

Stężone roztwory mogą zawierać jako dalsze środki pomocnicze także stabilizatory, w szczególności stabilizatory niejonotwórcze, jak na przykład powierzchniowoczynne produkty addycji tlenu etylenu do organicznych związków hydroksylowych, karboksylowych, aminowych lub amidowych lub mieszanin takich substancji, zawierających alifatyczne rodniki węglowodorowe o co najmniej 8 atomach węgla. Szczególnie nadają się etery poliglikoli z alkanolami, alkenolami, alkilofenolami lub kwasami tłuszczowymi albo z pierwszo- lub drugorzędowymi, jedno- lub wielozasadowymi aminami

zawierającymi alifatyczne rodniki węglowodorowe o co najmniej 8 atomach węgla i co najmniej 4 równoważnikach tlenu etylenu.

Szczególnie korzystne są produkty addycji 4—20 moli tlenu etylenu do akanolu o 8—18 atomach węgla (na przykład heksadekanolu), do mieszaniny alkoholi alifatycznych, znanej pod ogólnym terminem „alkoholu alifatycznego z tłuszczu kokosowego”, lub do alkilofenolu, którego rodniki alkilowe zawierają co najmniej 8 atomów węgla (na przykład do oktylofenolunonylofenolu lub dwu-III-rzęd.-butylofenolu).

Ilościowy udział środka kompleksującego jony metali i/lub stabilizatora w roztworach według wynalazku wynosi około 0,1—4% wagowych, korzystnie jednak od 0,1 do 1% wagowych środka kompleksującego jony metali i/lub od 1 do 3% wagowych stabilizatora, w odniesieniu do ogólnego ciężaru roztworu.

Stężone roztwory według wynalazku wytwarza się najkorzystniej w ten sposób, że jedną lub kilka soli barwników szeregu 1,2-piranu wprowadza się (korzystnie w postaci proszku lub też wilgotnego, sprasowanego placka) mieszając, do mieszaniny składającej się z rozpuszczalnego w wodzie kwasu karboksylowego, wody i rozpuszczalnej w wodzie ciekłej zasady a następnie całość podgrzewa się aż do uzyskania klarownego roztworu. Przy operacji tej używa się mieszadeł, np. mieszadeł turbinowych. W niektórych przypadkach korzystnie jest dodać do mieszaniny dodatkowo, oprócz kwasu karboksylowego inny rozpuszczalnik organiczny z szeregu wyżej wymienionych.

Korzystne okazało się najpierw rozpuścić sól barwną w kwasie octowym a następnie dolać wody i rozpuszczalnej w wodzie zasady, a następnie z otrzymanego roztworu usunąć za pomocą filtrowania znajdujące się w nim ewentualne pozostałości nieorganiczne.

Według wynalazku jako sole barwników cykloamoniowych szeregu 1,2-piranu stosuje się zarówno sole barwne, otrzymywane bezpośrednio przy wytwarzaniu barwników jak i sole barwne, uzyskiwane w reakcji podwójnej wymiany, korzystnie z solą alkaliczną lub amonową.

Stężone roztwory według wynalazku są preparatami barwiącymi trwałymi w czasie przechowywania. Po rozcieńczeniu wodą (korzystnie w stosunku co najmniej 1:10) można je stosować bezpośrednio jako kąpiel farbiarską do farbowania lub drukowania materiałów organicznych (na przykład skóry, wełny, jedwabiu, octanu, celulozy, bawełny zaprawionej tkaniną, papieru) a w szczególności materiałów włókienniczych z kwaśno modyfikowanych włókien syntetycznych, przykładowo kwaśno modyfikowanych włókien poliamidowych, poliuretanowych, polipropylenowych, poliakrylonitrylowych i poliestrowych, korzystnie jednak do włóknotwórczego poliakrylonitrylu w stanie żelu.

Przez dodanie odpowiednich zagęstników można oprócz tego uzyskiwać zagęszczone roztwory barwników, nadające się znakomicie do farbowania i drukowania sposobem ciągłym. Zalety stężonych według wynalazku roztworów w porównaniu z uprzednio znanymi roztworami barwników pole-

gają nie tylko na możliwości długotrwałego ich przechowywania z uniknięciem niebezpieczeństwa wysychania i higroskopijności, ale posiadają one również dobrą stabilność i szerokie zastosowanie a przede wszystkim zastosowanie do barwienia materiałów nie wymagających silnie kwaśnych kąpeli farbiarskich na przykład do barwienia włóknotwórczego poliakrylonitrylu w stanie żelu.

Wynalazek objaśniają poniższe przykłady. Temperatura podana jest w stopniach Celsjusza.

Przykład I. W 510 g lodowatego kwasu octowego rozpuszcza się (mieszając i utrzymując w temperaturze wrzenia) 192 g soli barwnej o wzorze 2. Następnie do wytworzonego roztworu wlewa się 248 g wody i 50 g etanoloaminy. Ciemno żółty roztwór, gotowy do użytku i trwały podczas przechowywania pozostawia się do odstania w temperaturze pokojowej na 12 godzin, a następnie za pomocą filtrowania oczyszcza z niewielkich ilości znajdujących się w nim pozostałości nieorganicznych. 20 g tegoż roztworu w jednym litrze wody ma wartość pH=3,6.

Po rozcieńczeniu roztworu barwnika zimną lub ciepłą wodą (w ilości od 50-krotnej do 100-krotnej) i dodaniu zwykle używanych w farbiarstwie środków pomocniczych otrzymuje się kąpiel farbiarską, nadającą się do barwienia syntetycznych kwaśno modyfikowanych włókien tekstylnych jak na przykład włókien poliakrylonitrylowych. Inne, stężone roztwory barwników uzyskuje się wtedy, gdy postępuje się według danych powyższego przykładu, jednakże zamiast 50 g etanoloaminy stosuje się: 50 g trójetanoloaminy; 50 g dwumetyloamino-propyloaminy; 50 g cykloheksyloaminy; 50 g N-metyloetanoloaminy; 50 g γ -hydroksypropyloaminy, 50 g γ -metoksypropyloaminy; 50 g morfoliny; 50 g dwu-
etanoloaminy; 50 g piperydiny lub 50 g pirydiny.

Przykład II. 192 g soli barwnej o wzorze 2 rozpuszcza się w 510 g wrzącego lodowatego kwasu octowego. Następnie do roztworu tego dodaje się, mieszając 148 g wody, 100 g alkoholu dwuacetonowego i 50 g etanoloaminy. Powstały ciemno-żółty roztwór barwnika pozostawia się do odstania w temperaturze pokojowej na 14 godzin, a następnie filtruje, oczyszczając go od ewentualnych zanieczyszczeń nieorganicznych. Roztwór otrzymany w ten sposób jest trwały podczas przechowywania. 20 g tego roztworu w jednym litrze wody wykazuje pH=3,6.

Po rozcieńczeniu roztworu barwnika 100-krotną ilością wody oraz po dodaniu zwykle używanych w farbiarstwie środków pomocniczych uzyskuje się jaskrawo-żółtą kąpiel farbiarską, którą można stosować do barwienia włókien ze spolimeryzowanego lub kopolimeryzowanego akrylonitrylu. Inne stężone roztwory barwnika uzyskuje się wtedy, gdy postępuje się według danych powyższego przykładu, jednakże zamiast 100 g alkoholu dwuacetonowego używa się 100 g acetoiny lub 100 g acetylo-
dwumetylokarbinolu.

Przykład III. 86 g soli barwnej o wzorze 3 wprowadza się, mieszając, w temperaturze 45—50° do cieczy, składającej się z 510 g lodowatego kwasu octowego, 57 g alkoholu benzylowego, 68 g etanoloaminy i 280 g wody. Otrzymany roztwór po-

zostawia się następnie do odstania w temperaturze pokojowej na 12 godzin, po czym za pomocą filtrowania oczyszcza z niewielkich ilości znajdujących się w nim zanieczyszczeń nieorganicznych. Taki stężony roztwór jest trwały podczas przechowywania. Po rozcieńczeniu stężonego roztworu wodą (korzystnie w stosunku co najmniej 1:10) 20 g tegoż roztworu w jednym litrze wody wykazuje $\text{pH}=4,1$. Rozcieńczony roztwór można bezpośrednio stosować jako kąpiel farbiarską do barwienia lub drukowania tkanin z włókien poliakrylonitrylowych.

Przykład IV. W 560 g lodowatego octowego kwasu rozpuszcza się (mieszając i utrzymując w temperaturze wrzenia) 192 g soli barwnej o wzorze 2. Następnie do powyższego roztworu wlewa się 198 g wody i 50 g etanoloaminy. Ciemno-żółty roztwór, gotowy do użytku i trwały podczas przechowywania pozostawia się do odstania w temperaturze pokojowej na 12 godzin a następnie przez filtrowanie oczyszcza z niewielkich ilości znajdujących się w nim zanieczyszczeń nieorganicznych. 20 g tego roztworu w jednym litrze wody wykazuje wartość $\text{pH}=3,6$.

Po rozcieńczeniu roztworu barwnika zimną lub ciepłą wodą (w ilości od 50-krotnej do 100-krotnej) i dodaniu zwykle używanych w farbiarstwie środków pomocniczych otrzymuje się kąpiel farbiarską, nadającą się do barwienia kwaśno-modyfikowanych włókien syntetycznych, jak na przykład włókien poliakrylonitrylowych.

Przykład V. 40,5 g soli barwnej o wzorze 3 wprowadza się, mieszając, w temperaturze 45–50° do cieczy, składającej się z 300 g lodowatego kwasu octowego, 403 g wody, 100 g glikolu etylenowego i 100 g etanoloaminy. Powstały roztwór pozostawia się następnie do odstania w temperaturze pokojowej na 12 godzin, po czym za pomocą filtrowania oczyszcza z niewielkich ilości znajdujących się w nim zanieczyszczeń nieorganicznych.

Stężony ten roztwór jest trwały podczas przechowywania. Po rozcieńczeniu wodą (korzystnie w stosunku co najmniej 1:10) 20 g tegoż roztworu w jednym litrze wody wykazuje wartość $\text{pH}=4,0$. Rozcieńczony roztwór można używać bezpośrednio jako kąpiel farbiarską do barwienia lub drukowania tkanin z włókien poliakrylonitrylowych. Dalsze, stężone roztwory barwnika uzyskuje się wtedy, gdy postępuje się według danych powyższego przykładu, jednakże zamiast 100 g glikolu etylenowego używa się: 100 g glikolu propylenowego; 100 g glikolu dwuetylenowego; 100 g eteru jednoetylenowego; 100 g octanu glikolu etylenowego; 100 g karbitolu lub 100 g tiodwuglikolu.

Przykład VI. 96 g soli barwnej o wzorze 2 wprowadza się, mieszając, w temperaturze 45–50°C do cieczy składającej się z 300 g lodowatego kwasu octowego, 403 g wody, 100 g dwumetyloformamidu i 100 g etanoloaminy. Powstały roztwór pozostawia się do odstania w temperaturze pokojowej na 12 godzin, po czym za pomocą filtrowania oczyszcza z niewielkich ilości znajdujących się w nim zanieczyszczeń nieorganicznych. Roztwór ten jest trwały podczas przechowywania a po rozcieńczeniu wodą w stosunku, co najmniej 1:10 wykazuje wartość pH co najmniej 4.

Rozcieńczony roztwór można stosować bezpośrednio jako kąpiel farbiarską do barwienia lub drukowania tkanin z włókien poliakrylonitrylowych.

Dalsze, stężone roztwory barwnika otrzymuje się wtedy gdy postępuje się według danych powyższego przykładu, ale zamiast dwumetyloformamidu używa się N-metylopirolidonu, butyrolaktonu, acetonitrylu, β -hydroksypropionitrylu lub etylenocyjanohydrazyny.

Przykład VII. 96 g soli barwnej o wzorze 2 wprowadza się, mieszając, w temperaturze 45–50° do cieczy, składającej się z 350 g lodowatego kwasu octowego, 354 g wody, 100 g etanoloaminy i 100 g β -hydroksypropionitrylu. Powstały roztwór pozostawia się do odstania w temperaturze pokojowej na 12 godzin, po czym za pomocą filtrowania oczyszcza z niewielkich ilości znajdujących się w nim zanieczyszczeń nieorganicznych.

Roztwór ten jest trwały podczas przechowywania a po rozcieńczeniu wodą w stosunku co najmniej 1:10 wykazuje wartość pH co najmniej 4. Rozcieńczony roztwór można stosować bezpośrednio jako kąpiel farbiarską do barwienia lub drukowania tkanin z włókien poliakrylonitrylowych.

Dalsze, stężone roztwory barwnika otrzymuje się wtedy, gdy postępuje się według danych powyższego przykładu ale zamiast β -hydroksypropionitrylu używa się sulfolanu, dwumetylosulfotlenku, dioksanu, alkoholu czterowodorofurfurylowego, czterowodorofuranu lub węglanu glikolu. Trwałe podczas przechowywania i bezpośrednio gotowe do użytku preparaty barwiące uzyskuje się także wtedy, gdy w powyższych przykładach składniki, będące solami barwnymi zastępuje się odpowiednimi ilościami soli barwników kationowych szeregu 1,2-pirany (podanych w kolumnie 2 tablicy na następnej stronie) i postępuje się następnie tak, jak to podano w przykładach I–VII.

Przykład XXI. 8 g roztworu barwnika, (wytworzonego według przykładu I), 50 g siarczanu sodowego i 10 g czwartorzędowanego siarczanem dwumetylu produkcji addycji 15–20 równoważników tlenu etylenu do N-oktadecylodwuetylenotrójaminy rozpuszcza się w 5000 ml wody. W temperaturze 60° wprowadza się 100 g przędzy poliakrylonitrylowej („Orlon” 42) po czym kąpiel ogrzewa się w ciągu 10 minut do temperatury 80° a następnie podnosi się stopniowo temperaturę kąpeli farbiarskiej (z szybkością około 1/2 stopnia na minutę) aż do temperatury wrzenia i pozostawia materiał w kąpeli w tej temperaturze na przeciąg 2 godzin. Następnie kąpiel farbiarską schładza się w ciągu 30 minut do temperatury 60°, po czym wybarwiony powyższym sposobem materiał wyjmuje się a następnie płucze w letniej i zimnej wodzie.

Uzyskuje się bardzo równomiernie wybarwioną przędzę poliakrylonitrylową o barwie jaskrawo żółtej. Podobnej jakości wybarwienia na włóknach poliakrylonitrylowych uzyskuje się według powyższego przepisu za pomocą roztworów barwników, wymienionych w innych przykładach.

Przykład XXII. Tkaninę poliakrylonitrylową (na przykład „Orlon” 42) napawa się w temperaturze 40° na napawarce za pomocą kąpeli farbiar-

Tablica 1

Przykład nr	W z ó r 1					Zabarwienie na włóknach poliakrylonitrylowych
	R ₁	R ₂	Y	R	X	
VIII	—CH ₃	—CH ₃	O	Wzór 4	ZnCl ₂	jaskrawo-żółte
IX	—C ₂ H ₅	—C ₂ H ₅	O	Wzór 5	Cl	jaskrawo-pomarańczowe
X	—C ₂ H ₅	—C ₂ H ₅	O	Wzór 6	Cl	jaskrawo-żółte
XI	—CH ₃	—CH ₃	O	Wzór 7	Cl	jaskrawo-pomarańczowe
XII	—C ₂ H ₅	—C ₂ H ₅	O	Wzór 8	Cl	jaskrawo-szkarłatna
XIII	Morfolino-		O	Wzór 7	Cl	jaskrawo-pomarańczowe
XIV	Wzór 10	—C ₂ H ₅	O	Wzór 7	Cl	jaskrawo-pomarańczowe
XV	—C ₂ H ₅	—C ₂ H ₅	O	Wzór 9	Cl	czerwone
XVI	Morfolino-		O	Wzór 4	Cl	jaskrawo-żółte
XVII	—CH ₂ CH ₂ OH	—C ₂ H ₅	O	Wzór 7	CH ₃ SO ₄	jaskrawo-pomarańczowe
XVIII	—CH ₂ CH ₂ CN	—C ₂ H ₅	O	Wzór 7	Cl	jaskrawo-pomarańczowe
XIX	—C ₂ H ₅	—C ₂ H ₅	NH	Wzór 11	C ₂ H ₅ SO ₄	żółte o odcieniu zielonym
XX	—C ₂ H ₅	—C ₂ H ₅	NH	Wzór 6	Cl	jaskrawo-żółte

skiej o następującym składzie: 20 g roztworu barwnika, otrzymanego według przykładu II, rozpuszcza się w roztworze zagęstnika, składającego się z 5 g mączki z nasion drzewa świętojańskiego i 885 ml wody a następnie roztwór ten zadaje się 30 g dwuetanoloamidu kwasu, uzyskanego z tłuszczu kokosowego. Tkaninę wyżętą do około 120% paruje się w temperaturze 102° w ciągu 30 minut. Wybarwiony materiał płucze się w wodzie, namydla i suszy. W tych warunkach otrzymuje się bardzo

równomierne jaskrawo-żółte wybarwienie. Również bardzo równomierne, jaskrawo-żółte wybarwienie otrzymuje się gdy zamiast tkaniny poliakrylonitrylowej użyje się w powyższym przykładzie tkaniny z octanu celulozy. Tok postępowania jest identyczny jak w powyższym przykładzie. Roztwory barwników, opisane w innych przykładach dają według tego sposobu wybarwienia o podobnej jakości.

Przykład XXIII Roztwór przedzdy, składający się z 10 g poliakrylonitrylu w 90 gramach 60%-owego (wagowo) wodnego roztworu chlorku cynkowego wytłacza się do wodnej kąpeli koagulującej (zawierającej 44% wagowe rozpuszczonego chlorku cynkowego) przy czym tworzy się wiązka, która składa się z dużej liczby włókienek i zawiera w strukturze hydrożelu 5—6% wagowych wody na jedną część wagową suchego polimeru. Po wyjściu z kąpeli koagulującej ze skoagulowanej wiązki wymywa się sól, przeprowadzając ją kolejno przez

kilka kąpeli wodnych. Następnie mokrą wiązkę włókien rozciąga się w temperaturze 95°, tak aby zorientować włókna na całej długości rozciągania, wynoszącej 12-krotną długość pierwotnej długości po wytłoczeniu.

Następnie wiązkę przeprowadza się przez wałki wyżymające przez co zawartość wody w strukturze żelu zmniejsza się do około 200% wagowych. Potem wiązkę włókienek wprowadza się do kąpeli barwiącej, zawierającej 5, 10, 20 lub 40 g/litr roztworu barwnika wytworzonego według przykładu I i mającej wartość pH 4,0—4,5. Wiazkę przeprowadza się przez kąpiel wokół wałka prowadzącego, w temperaturze 20—40° (temperatura otoczenia), przy czym czas przebywania włókien w kąpeli barwiącej wynosi od 1/20 do 1/10 sekundy. Wybarwioną wiązkę przeprowadza się następnie przez drugi zestaw wałków wyżymających przez co ze żelowanych włókien usunięty zostaje nadmiar roztworu barwnika a potem wprowadza się je do suszarki, gdzie w temperaturze 140° włókna ulegają wysuszeniu, przybierając ostateczną postać włókien tekstylnych.

Zastrzeżenia patentowe

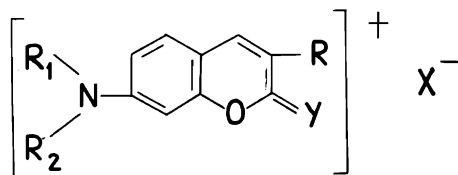
1. Środek barwiący stanowiący stężone kwaśne roztwory soli kationowych barwników szeregu 1,2-piranu, **znamienny tym**, że zawiera 10—50% wa-

gowych soli kationowego barwnika szeregu 1,2-pi-
ranu, nie mającej żadnych dysocjujących kwaśno
w wodzie podstawników o wzorze 1, w którym R
oznacza ewentualnie skondensowany z pierścieniem
benzenowym, N-czwartorzędowy pierścień azolowy
lub azynowy, połączony z pierścieniem benzeno-1,2-
piranowym w pozycji orto lub para względem
czwartorzędowej grupy amoniowej, zaś R_1 i R_2
oznaczają wodór, ewentualnie podstawiony rodnik
alkilowy lub cykloalkilowy lub też R_1 i R_2 wraz
z łączącym je atomem azotu i ewentualnie z włą-
czeniem dalszego heteroatomu, stanowią pierścień
heterocykliczny a Y oznacza grupę $=NH$ lub $=O$,
zaś X oznacza anionowy równoważnik kwasu,
2,50—20% wagowych rozpuszczalnej w wodzie or-
ganicznej zasady, zwłaszcza pierwszorzędowej, dru-
gorzędowej lub trzeciorzędowej alkanoloaminy, jak

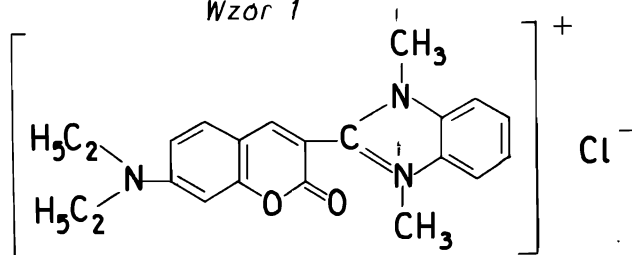
etanoloaminy, 15—60% wagowych rozpuszczalnego
w wodzie kwasu karboksylowego, zwłaszcza alifa-
tycznego kwasu jednokarboksylowego zawierają-
cego 1—4 atomów węgla, 10—60% wagowych wody
i ewentualnie 5—20% wagowych organicznego roz-
puszczalnika.

2. Środek barwiący według zastrz. 1, **znamienny**
tym, że jako rozpuszczalny w wodzie kwas karbo-
ksylowy zawiera kwas octowy lub kwas mrówko-
wy.

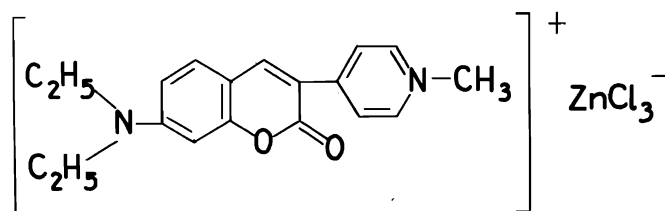
3. Środek barwiący według zastrz. 1 **znamienny**
tym, że jako rozpuszczalnik organiczny zawiera al-
kohole jedno- lub wielowodorotlenowe oraz ich
etery, estry, ketony, hydroksyketony, amidy, nityle,
dwualkilosulfotlenki, laktony, sulfoleny lub sul-
folany.



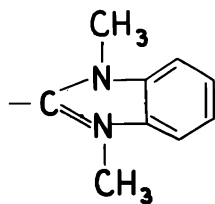
Wzór 1



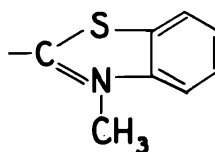
Wzór 2



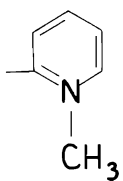
Wzór 3



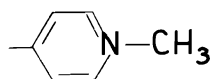
Wzór 4



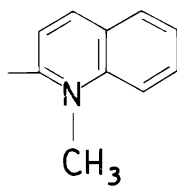
Wzór 5



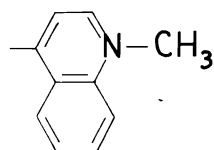
Wzór 6



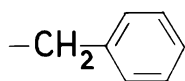
Wzór 7



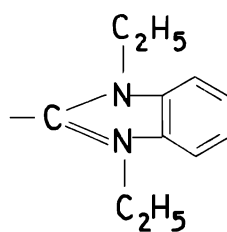
Wzór 8



Wzór 9



Wzór 10



Wzór 11