



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr —

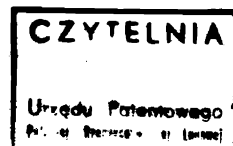
Int. Cl.⁴ C09B 45/16

Zgłoszono: 86 04 04 (P. 258801)

Pierwszeństwo —

Zgłoszenie ogłoszono: 87 04 06

Opis patentowy opublikowano: 89 03 31



Twórca wynalazku: Chrystian Przybylski

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

Sposób otrzymywania nowych asymetrycznych barwników chromokompleksowych typu 1:2

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nowych asymetrycznych barwników chromokompleksowych typu 1:2 o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza atom wodoru lub grupę sulfonową, R₁ i R₂ są jednakowe lub różne i oznaczają atom wodoru lub chloru albo grupę metylową względnie metoksyłową, a M i M₁ są jednakowe lub różne i oznaczają atom wodoru albo metalu alkalicznego bądź grupę amonową ewentualnie podstawioną 1-3 resztami alkilowymi względnie hydroksyalkilowymi. Nowe barwniki przeznaczone są do barwienia włókien proteinowych i poliamidowych oraz skóry na kolor oliwkowy.

Sposobem według wynalazku kompleks chromowy typu 1:1 barwnika monoazowego o ogólnym wzorze 2, w którym M₁ ma wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji z barwnikiem monoazowym o ogólnym wzorze 3, w którym symbole mają wyżej podane znaczenie, użytym w ilości równomolowej lub w ilości bliskiej ilości równomolowej, przy czym reakcję prowadzi się w temperaturze powyżej 50°C, korzystnie w temperaturze 80–95°C, przy pH powyżej 4,0, korzystnie przy pH = 6,0–8,5.

Barwnik monoazowy o wzorze 2 jest znany, a sposób jego wytwarzania polega na sprzęganiu zdwuazowanego kwasu 4-nitro-2-aminofenolo-6-sulfonowego z 1-acetyloamino-7-naftolem. Uzyskany barwnik monoazowy korzystnie wyodrębnia się z mieszaniny poreakcyjnej np przez wysoleenie i odfiltrowanie wytrąconego osadu lub bez wyodrębniania poddaje się reakcji chromowania w celu otrzymania kompleksu chromowego typu 1:1. Kompleks chromowy typu 1:1 barwnika monoazowego a wzorze 2 wytwarza się w znanych warunkach przez działanie na barwnik monoazowy solą chromu trójwartościowego, np. siarczanem, zasadowym siarczanem, chlorkiem lub mrówczanem chromu, w podwyższonej temperaturze, korzystnie w temperaturze 115–130°C pod ciśnieniem, w środowisku silnie kwaśnym przy pH poniżej 3,5. Uzyskany produkt wydziela się z mieszaniny poreakcyjnej albo bez wydzielania stosuje się sposobem według wynalazku.

Barwniki monoazowe o ogólnym wzorze 3 są znane, a sposób ich otrzymywania polega na sprzęganiu zdwuazowanego kwasu antranilowego lub zdwuazowanego kwasu 4-bądź 5-sulfoantranilowego z anilidem kwasu acetylooctowego albo z jego pochodną podstawioną w pierścieniu fenyłowym 1-2 jednakowymi lub różnymi podstawnikami takimi jak atom chloru względnie grupa

metylowa lub metoksylova. Wytworzony barwnik monoazowy o wzorze 3 korzystnie wyodrębnia się z mieszaniny poreakcyjnej, np. przez ewentualne wysolenie i odfiltrowanie bądź bez wyodrębniania stosuje sposobem według wynalazku.

Reakcja kompleksu chromowego typu 1 : 1 barwnika monoazowego o wzorze 2 z barwnikiem monoazowym o wzorze 3 sposobem według wynalazku może być prowadzona w środowisku wodnym, a utworzony asymetryczny barwnik chromokompleksowy typu 1 : 2 o wzorze 1 ewentualnie wyodrębnia się.

Otrzymywane sposobem według wynalazku produkty mogą być wyodrębniane przez ewentualne wysolenie i podkwaszenie, a następnie odfiltrowanie wytrąconego osadu. Stwierdzono jednak, że korzystnie jest wyodrębniać je przez wysuszenie mieszaniny poreakcyjnej, zwłaszcza przez wysuszenie mieszaniny poreakcyjnej w suszarni rozpyłowej. Suszenie mieszaniny poreakcyjnej w suszarni rozpyłowej może być prowadzone po dodaniu do tej mieszaniny środków wypełniających i/lub środków o działaniu dyspergującym i zwilżającym i/lub środków antypylących.

Otrzymywane sposobem według wynalazku barwniki charakteryzują się wysoką rozpuszczalnością w zimnej i gorącej wodzie i barwią w dowolnym stadium przerobu włókna proteinowe i poliamidowe, włókna wełniane i poliamidowe w mieszkankach z innymi rodzajami włókien oraz skórę na drodze wyczerpywania z obojętnych lub korzystniej ze słabo kwaśnych kąpiei na kolor oliwkowy, najczęściej o odcieniu niebieskim. Uzyskiwane wybarwienia są równe i odznaczają się dobrymi lub bardzo dobrymi odpornościami na czynniki mokre, tarcie i światło. Omawiane barwniki mogą być ponadto stosowane w barwieniu poliamidu w masie.

Otrzymywane sposobem według wynalazku barwniki mogą być stosowane również w kompozycjach z innymi barwnikami metalokompleksowymi, z barwnikami kwasowymi, bezpośrednimi lub zawieszinowymi do barwienia włókien proteinowych i poliamidowych, mieszanek tych włókien z innymi rodzajami włókien, a także skóry.

Barwniki otrzymywane sposobem według wynalazku w postaci pasty albo po wysuszeniu jako proszki względnie w postaci wodnego roztworu, który stanowi mieszanina poreakcyjna po reakcji chromowania, mogą służyć do wytwarzania środków barwiących w postaci proszków. Środki barwiące w postaci proszków zawierają obok barwników, otrzymywanych sposobem według wynalazku, środki wypełniające i/lub środki dyspergujące i zwilżające i/lub środki o działaniu antypylących. Jako środki wypełniające mogą być zastosowane np. chlorek sodowy, siarczan sodowy, siarczan potasowy, fosforan sodowy, trójpolifosforan sodowy, heksametafosforan sodowy znany jako Polifos, mocznik, dekstryna lub glukoza względnie ich mieszanina. 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 opisów patentowych polskich nr 56 114 i 66 780, znany jako Dyspergator S-65 albo prospekt 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 przeciwpłynnym mogą być stosowane środki oparte na olejach mineralnych lub silikonowych, np. mieszanina oleju wrzecionowego z emulgatorem niejonowym, znana pod nazwą Olan G.

Reakcja kompleksu chromowego typu 1 : 1 barwnika monoazowego o wzorze 2 z barwnikiem monoazowym o wzorze 3 sposobem według wynalazku może być prowadzona również w środowisku wodno-rozpuszczalnikowym, zawierającym mieszającą się z wodą rozpuszczalniki przykładowo takie, jak alkohole mono-, dwu- lub wielowodorotlenowe, a zwłaszcza glikole mono-, dwu- albo trójetylenowe, ich etery albo estry, dioksan, dwumetyloformamid jak również ewentualnie zasady organiczne względnie mieszaniny tych rozpuszczalników, a uzyskiwane mieszaniny poreakcyjne w takim przypadku stosuje się do otrzymywania środków barwiących w formie handlowej płynu.

Otrzymywane sposobem według wynalazku barwniki w postaci pasty albo po wysuszeniu jako proszki bądź w postaci wodnego lub wodno-rozpuszczalnikowego roztworu, który stanowi mieszanina poreakcyjna po wytworzeniu barwników, mogą służyć do otrzymywania środków barwiących w postaci płynu. Środki barwiące w formie płynu mogą być sporządzane jako roztwory lub

dyspersje w układach wodnych, wodno-rozpuszczalnikowych lub rozpuszczalnikowych. Jako rozpuszczalniki mogą być używane np alkohole mono-, dwu- lub wielowodorotlenowe, a zwłaszcza glikole mono-, dwu- lub trójetylenowe, ich etery i estry, polikole, mono-, dwu- i trójetanolaminy, N-metylopirolidon, kwas mrówkowy, octowy, propionowy, dwumetyloformamid lub dioksan albo mieszaniny tych rozpuszczalników. 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 i odznaczają się bardzo dobrą rozpuszczalnością w zimnej i gorącej wodzie. Mogą być one stosowane także w kompozycjach z innymi środkami barwiącymi, zawierającymi barwniki kwasowe, metalokompleksowe, bezpośrednie lub zawieszinowe, do barwienia metodami okresowymi lub ciągłymi i do druku włókien poliamidowych i proteinowych, oraz mieszanek tych włókien z innymi rodzajami włókien, a także 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. 37,4 części zasadowego siarczanu chromu, zawierającego 25% Cr_2O_3 , rozpuszcza się w 300 częściach wody, dodaje 18,6 części 80% kwasu mrówkowego i ogrzewa do temperatury 95–100°. Po 30 minutach ogrzewania w tej temperaturze dodaje się 46,8 części soli sodowej barwnika monoazowego o wzorze 2, po rozmieszaniu wlewa 300 części wody i nastawia pH na około 2,0 dodatkiem kwasu siarkowego. Całość ogrzewa się w autoklawie w temperaturze 120–130° w czasie 30 godzin. Do mieszaniny poreakcyjnej w temperaturze 90° dodaje się 100 części chlorku sodowego i mieszając schładza do temperatury 50°, po czym odfiltrowuje wytrącony osad kompleksu chromowego typu 1 : 1. Uzyskaną pastę produktu rozprowadza się w 500 częściach wody i dodaje 38,5 części barwnika monoazowego o wzorze 3, w którym R oznacza grupę sulfonową usytuowaną w pozycji para w stosunku do grupy karboksylowej, a R_1 i R_2 oznaczają atom wodoru. Po homogenizacji zawiesiny nastawia się pH na 8,0 dodatkiem ługu sodowego 30% i ogrzewa do temperatury 85–90°. Mieszaninę reakcyjną utrzymuje się w tej temperaturze w czasie 2 godzin kontrolując pH, które powinno być w granicach 6,5–8,0. Do otrzymanej mieszaniny poreakcyjnej dodaje się 15,0 części bezwodnego siarczanu sodowego oraz 1,0 część Olanu G, a następnie suszy w suszarni rozpyłowej przy temperaturze powietrza na wlocie 150–160°, a na wylocie - 70–80°. Otrzymuje się produkt w postaci środka barwiącego, który stanowi niepyłny, czarny proszek barwiący włókna proteinowe i poliamidowe oraz skórę na kolor oliwkowy o odcieniu niebieskim.

Przykład II. Postępuje się sposobem podanym w przykładzie I, a uzyskaną pastę kompleksu chromowego typu 1 : 1 barwnika monoazowego o wzorze 2 rozprowadza się w 400 częściach wody i dodaje 42,0 części barwnika monoazowego o wzorze 3, w którym R oznacza grupę sulfonową usytuowaną w pozycji para w stosunku do grupy azowej, R_1 oznacza atom chloru położony w pozycji orto do grupy aminowej, a R_2 oznacza atom wodoru. Postępując dalej sposobem opisanym w przykładzie I otrzymuje się niepyłny, czarny proszek barwiący wełnę, jedwab naturalny, poliamid oraz skórę na kolor oliwkowy o odcieniu niebieskim z tym, że odcień uzyskiwanych wybarwień jest nieco mniej niebieski w porównaniu z odcieniem wybarwień produktem wytworzonym sposobem podanym w przykładzie I.

Przykład III. Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie I, a uzyskaną pastę kompleksu chromowego typu 1 : 1 barwnika monoazowego o wzorze 2 rozprowadza się w mieszaninie 150 części wody i 50 części glikolu etylenowego, po czym dodaje 31,0 części barwnika monoazowego o wzorze 3, w którym R, R_1 i R_2 oznaczają atom wodoru. Całość homogenizuje się, nastawia pH = 8,0 dodatkiem ługu sodowego 30% i ogrzewa do temperatury 95–100°. Mieszaninę reakcyjną utrzymuje się w tej temperaturze w czasie 2,5 godziny kontrolując pH, które powinno być w granicach 6,5–8,0. Do wytworzonej mieszaniny poreakcyjnej dodaje się 25,0 części dioksanu i po rozmieszaniu otrzymuje środek barwiący w postaci płynu, który barwi włókna proteinowe, poliamidowe oraz skórę na kolor oliwkowy o odcieniu zdecydowanie niebieskim.

Przykład IV. Postępuje się sposobem podanym w przykładzie I, a uzyskaną pastę kompleksu chromowego typu 1 : 1 barwnika monoazowego o wzorze 2 rozprowadza się w 400 częściach wody i dodaje 42,7 części barwnika monoazowego o wzorze 3, w którym R oznacza grupę sulfonową usytuowaną w pozycji para w stosunku do grupy karboksylowej, R₁ oznacza grupę metoksyłową położoną w pozycji meta do grupy aminowej, a R₂ jest grupą metylową usytuowaną w pozycji para do grupy metoksyłowej. Po rozmieszaniu ustala się pH = 7,5 dodatkiem ługu sodowego 30% i ogrzewa do temperatury 90–95°. Utrzymując pH = 6,5–8,0 i temperaturę 90–95° miesza się całość w czasie 2,5 godziny. Mieszanie poreakcyjną suszy się owiewowo otrzymując kruchy, czarny produkt, który barwi włókna proteinowe i poliamidowe oraz skórę na kolor oliwkowy o odcieniu nieznacznie niebieskim.

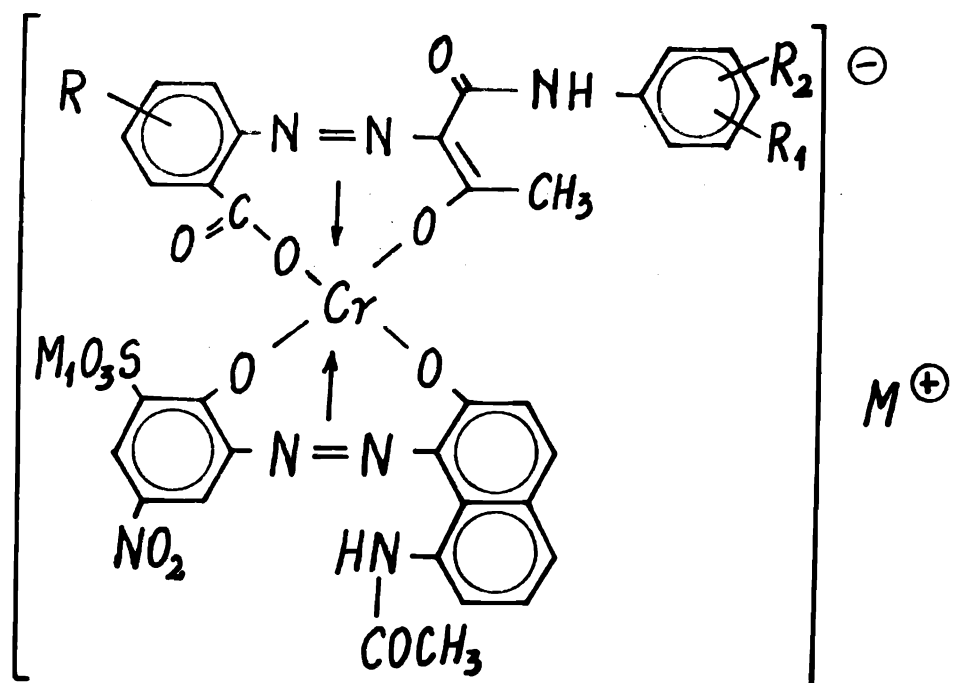
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania nowych asymetrycznych barwników chromokompleksowych typu 1 : 2 o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza atom wodoru lub grupę sulfonową, a R₁ i R₂ są jednakowe lub różne i oznaczają atom wodoru lub chloru albo grupę metylową względnie metoksyłową, a M i M₁ są jednakowe lub różne i oznaczają atom wodoru albo metalu alkalicznego bądź grupę amonową ewentualnie podstawioną 1–3 resztami alkilowymi względnie hydroksyalkilowymi, **znamienny tym**, że kompleks chromowy typu 1 : 1 barwnika monoazowego o ogólnym wzorze 2, w którym M₁ ma wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji z barwnikiem monoazowym o ogólnym wzorze 3, w którym symbole mają wyżej podane znaczenie, użytym w ilości równomolowej lub w ilości bliskiej ilości równomolowej, przy czym reakcję prowadzi się w temperaturze powyżej 50°C, korzystnie w temperaturze 80–95°C, przy pH powyżej 4,0, korzystnie przy pH = 6,0–8,5.

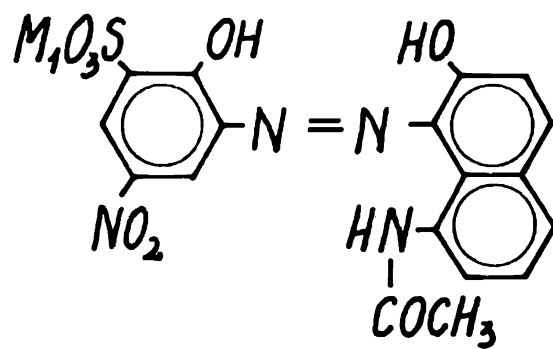
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję kompleksu chromowego typu 1 : 1 barwnika monoazowego o wzorze 2 z barwnikiem monoazowym o wzorze 3 prowadzi się w środowisku wodnym lub w środowisku wodno-rozpuszczalnikowym, zawierającym mieszającą się z wodą rozpuszczalniki takie jak alkohole mono-, dwu- lub wielowodorotlenowe, a zwłaszcza glikole mono-, dwu- lub trójetylenowe, ich etery albo estry, dioksan, dwumetyloformamid oraz ewentualnie zasady organiczne względnie mieszaniny tych rozpuszczalników.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że w przypadku, gdy reakcję prowadzi się w środowisku wodnym, uzyskiwany asymetryczny barwnik chromokompleksowy typu 1 : 2 wyodrębnia się przez wysuszenie mieszaniny poreakcyjnej.

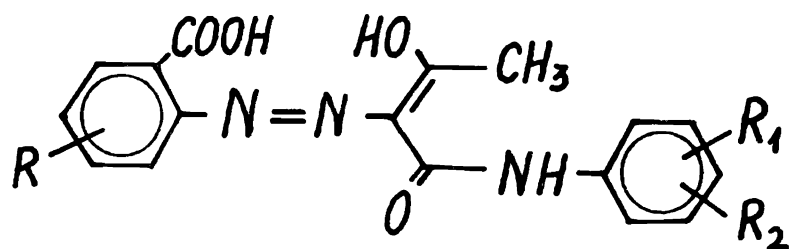
4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że suszenie mieszaniny poreakcyjnej prowadzi się w suszarni rozpyłowej, ewentualnie po uprzednim dodaniu do tej mieszaniny środków wypełniających i/lub środków o działaniu dyspergującym i zwilżającym i/lub środków antypylących.



wzór 1



wzór 2



wzór 3