

Warszawa, 16 sierpnia 1937 r.

URZĄD PATENTOWY



D 06 p 3/60

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 25066.

Kl. 8 m, 1/04.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
(Frankfurt n. M., Niemcy).

Sposób farbowania materiałów zawierających celulozę.

Zgłoszono 4 maja 1936 r.

Udzielono 31 maja 1937 r.

Pierwszeństwo: 9 maja 1935 r. dla zastrz. 1, 2; 31 maja 1935 r. dla zastrz. 3 (Niemcy).

Ftalocyjaniny są barwnikami pigmentowymi, które częściowo zawierają metale ciężkie, np. miedź, nikiel, kobalt, cynk albo żelazo, związane kompleksowo, częściowo zaś są wolne od metali. Otrzymuje się je np. przez ogrzewanie o - arylenodwunitrylów szeregu benzenowego lub naftalenowego z metalami albo związkami metali. Opisano już kwasy sulfonowe barwników ftaalocyjaninowych. Otrzymuje się je np. przez traktowanie ftaalocyjanin oleum. Zmieniając temperaturę i stężenie oleum można wytwarzać produkty o różnym stopniu sulfonowania.

Obecnie stwierdzono, że kwasy ftaalocyaninosulfonowe szeregu benzenowego lub naftalenowego są zdolne do bezpośrednie-

go barwienia materiałów zawierających celulozę. Dają one na nich na ogół odcienie jaskrawe o doskonałej trwałości na światło i wyróżniają się dobrą zdolnością egalizacji. Jako materiały zawierające celulozę można stosować zarówno materiały włókiennicze, np. bawełnę albo jedwab miedziowy lub wiskozowy, jak również papier, surowce do wyrobu papieru, słomę, drewno. Do barwienia materiałów włókienniczych stosuje się celowo barwniki mniej sulfonowane, np. zawierające jedną lub dwie grupy sulfonowe w cząsteczce, natomiast do barwienia papieru, surowców papierniczych i t. d. lepiej jest stosować sulfokwasy ftaalocyjaninowe o kilku grupach sulfonowych, np. trzech. Wybarwienia

można wytwarzać sposobem zwykle stosowanym do farbowania innymi barwnikami bezpośrednimi, np. w roztworze sody i siarczaniu sodowego w temperaturach zbliżonych do punktu wrzenia. Dodawanie środków egalizujących, np. kwasu olejloksyetanosulfonowego, jest korzystne. Sulfokwasy barwników zawierających miedź dają wybarwienia błękitne, natomiast sulfokwasy barwników zawierających nikiel lub cynk oraz barwników wolnych od metalu dają wybarwienia o odcieniu bardziej zielonkawym. Wybarwienia, otrzymane za pomocą sulfokwasów barwników zawierających kobalt, są błękitne z odcieniem czerwonym, podczas gdy barwnik zawierający żelazo daje wybarwienia stalowobłękitne.

Trwałość wybarwień na działanie wody można jeszcze bardziej polepszyć, jeśli wybarwienia te podda się obróbce wtórnej za pomocą związków o charakterze zasadowym i wielkiej cząsteczce, które posiadają zdolność wytwarzania trudno rozpuszczalnych soli z sulfokwasami, a z drugiej strony wykazują powinowactwo do materiałów zawierających celulozę. Przykładami takich związków są: etylenodwuamina jednostronnie zacylowana resztą wyższego kwasu tłuszczowego, wieloetylenowieloaminy, które są jednostronnie alkiłowane albo też są również jednostronnie zacylowane resztą wyższego kwasu tłuszczowego, oraz zasady amonowe, fosfonowe lub sulfinowe z wyższymi grupami alkiłowymi. Jako przykłady ostatnio wymienionych produktów można wymienić bromek cetylopirydynowy oraz chlorek benzyloetylododecylosulfinowy.

Przykład I. 1 część wagową kwasu sulfonowego ftalocyjaniny zawierającej metal rozpuszcza się w 100 częściach wagowych wody, następnie dodaje się 1 część wagową sody, rozpuszczonej w 10 częściach wagowych wody, oraz 10 części wagowych siarczaniu sodowego rozpuszczone-

go w 100 częściach wagowych wody. Następnie roztwór dopełnia się gorącą wodą do 1000 części wagowych. Do przygotowanej kąpieli farbiarskiej wprowadza się 50 części wagowych bawełny i barwi w ciągu godziny w temperaturze 80 — 90°C. Następnie płucze się i suszy. Otrzymuje się czyste odcienie o doskonałej trwałości na światło. W przypadku użycia kwasu miedzioftalocyjaninosulfonowego wybarwienie wykazuje odcień błękitu nieba; w przypadku kwasu nikloftalocyjaninosulfonowego — odcień nieco bardziej zielonkawy, w przypadku zaś użycia kwasu kobaltoftalocyjaninosulfonowego — odcień bardziej czerwony. Czysty odcień zielony otrzymuje się, jeśli stosuje się kwas miedzioftalocyjaninosulfonowy wytworzony w następujący sposób:

10 części wagowych miedzioftalocyjaniny, otrzymanej z 1,2 - dwucyanonaftalenu przez ogrzewanie z solą miedzi, wprowadza się do 100 części wagowych 30%-owego oleum i w zwykłej temperaturze miesza się w ciągu godziny. Mieszaninę reakcyjną wylewa się na lód i wydzielony sulfokwas odsącza się. Następnie sulfokwas zobojętnia się sodą w obecności wody i wyosabia przez wysolenie.

Przykład II. Wolną od metalu ftalocyjaninę, otrzymaną przez ogrzewanie ftalotrylu w obecności amylanu sodowego, sulfonuje się 32%-owym oleum w temperaturze 70 — 80°C. 1 część wagową soli sodowej otrzymanego sulfokwasu rozpuszcza się w 100 częściach wagowych wody. Po dodaniu 1 części wagowej sody i 10 części wagowych siarczaniu sodowego dopełnia się wodą do 1000 części wagowych. W tej kąpieli farbiarskiej barwi się 50 części wagowych bawełny w temperaturach zbliżonych do punktu wrzenia. Zabarwioną bawełnę poddaje się następnie obróbce wtórnej roztworem 3 części wagowych alkiłowanej wieloetylenowieloaminy w 1000 części wagowych wody. Po wypłukaniu i wysuszeniu

otrzymuje się żywe odcienie błękitnozielone trwałe na działanie wody i prania.

Przykład III. 0,8 części wagowych sulfokwasu ftalocyjaniny rozpuszcza się w 100 częściach wagowych wody. Do tego dodaje się 20 części wagowych siarczanu sodowego rozpuszczonego w 200 częściach wagowych wody. Następnie przez dodanie gorącej wody dopełnia się do 1000 części wagowych. W przygotowanej kąpieli farbiarskiej barwi się 40 części wagowych sztucznego jedwabiu wiskozowego w ciągu godziny w temperaturze 85 — 90°C. Po wyfarbowaniu płucze się i suszy.

Można stosować zarówno sulfokwasy ftalocyjanin zawierających metal, jak i wolnych od metalu. Czyste błękitnozielone wybarwienia otrzymuje się przy użyciu kwasu sulfonowego cynkoftalocyjaniny, który można wytwarzać w następujący sposób:

30 części wagowych cynkoftalocyjaniny, otrzymanej przez ogrzewanie ftalonitrylu z tlenkiem cynku i formamidem, trzyma się w ciągu 2 godzin w 300 częściach wagowych 30%-owego oleum w temperaturze 25°C. Sulfokwas wyosabnia się przez wyłanie otrzymanego roztworu reakcyjnego na lód. Kwas przeprowadza się w jego sól sodową mieszając go z wodą, zobojętniając sodą, a następnie wysalając w zwykły sposób.

Przykład IV. Wybieloną celulozę siarczynową barwi się w zwykły sposób w holendrze za pomocą 1% soli sodowej kwasu miedzioftalocyjaninosulfonowego, wytworzonego przez sulfonowanie miedzioftalocyjaniny 30%-owym oleum, i ewentualnie klei 3%-ami mydła żywicznego i 4%-ami siarczanu glinowego. Tak zabarwiony materiał papierniczy przerabia się następnie w zwykły sposób na papier. Otrzymuje się papier równomiernie zabarwiony w odcieniu jaskrawo błękitnym.

Zamiast celulozy siarczynowej można również stosować papkę papierową złożo-

ną z 50% miazgi drzewnej i 50% niebiełonej celulozy siarczynowej.

Zamiast kwasu sulfonowego miedzioftalocyjaniny można również stosować sulfokwas ftalocyjaniny wolnej od metalu, nikoftalocyjaniny albo cynkoftalocyjaniny. Wreszcie można także stosować kwas sulfonowy ftalocyjaniny otrzymywanej przez ogrzewanie 1,2 - dwucyjanonaftalenu z solami miedzi. Ten kwas sulfonowy można wytwarzać sulfonując wspomnianą miedzioftalocyjaninę 10-okrotną ilością wagową 30%-owego oleum w zwykłej temperaturze w ciągu godziny. Otrzymaną mieszaninę sulfokwasów wyosabnia się w zwykły sposób i przeprowadza w sól sodową. Ten kwas sulfonowy daje wybarwienia zielone.

Przykład V. 30 części wagowych kwasu miedzioftalocyjaninosulfonowego rozpuszcza się w 1000 części wagowych wody. Roztwór utrzymuje się w takiej temperaturze, np. 40°C, żeby wszystko było rozpuszczone. Cienki papier można zabarwić przez zanurzenie lub przeciągnięcie przez ten roztwór. Otrzymuje się odcienie jaskrawobłękitne. Również i w tym przypadku można stosować sulfokwasy ftalocyjaniny wolnej od metalu albo związków kompleksowych ftalocyjaniny z innymi metalami.

Przykład VI. Bezbarwną błonę z celulozy regenerowanej przeciąga się w ciągu 2 minut przez kąpiel wodną zawierającą 1% soli sodowej kwasu sulfonowego wolnej od metalu ftalocyjaniny oraz 5% gliceryny. Następnie błonę suszy się w odpowiedniej suszarce. Otrzymuje się czysty odcień zielonobłękitny. Również i w tym przypadku można stosować inne kwasy ftalocyjaninosulfonowe, np. barwnik zawierający miedź.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób farbowania materiałów zawierających celulozę, znamienny tym, że

materiał włókienniczy barwi się stosując jako barwniki bezpośrednie sulfokwasy ftalocyjanin.

2. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tym, że otrzymane wybarwienie podda-je się obróbce wtórnej znanymi związkami o charakterze zasadowym i wielkiej czę-ścizce.

3. Odmiana sposobu według zastrz. 1,

znamienna tym, że zamiast materiałów włókienniczych stosuje się inne materiały zawierające celulozę, np. papier, surowce papiernicze, słomę, drewno, błony.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.

