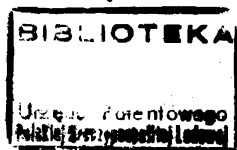




Doe 3/02



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 44284

Kl. 8 m, 7

Ciba Société Anonyme

Bazyleja, Szwajcaria

Sposób barwienia włókien zawierających azot oraz preparaty odpowiednie do stosowania tego sposobu

Patent trwa od dnia 26 marca 1960 r.

Pierwszeństwo: 10 kwietnia 1959 r. (Szwajcaria).

Do barwienia włókien zawierających azot, zwłaszcza wełny, istotne praktyczne znaczenie zyskały dotychczas tylko dwie klasy barwników zawierających metale, mianowicie z jednej strony kompleksy 1:1 chromowe barwników monoazowych, zawierających grupy kwasu sulfonowego, a z drugiej strony kompleksy 1:2 chromowe i kobaltowe barwników azowych, z reguły monoazowych, w których cząsteczka kompleksu (dalej zwana wprost „kompleksem”) w obydwu cząsteczkach barwnika azowego biorących udział w tworzeniu kompleksu, które mogą być jednakowe albo różne, zawiera w ogóle jedną grupę kwasu sulfonowego albo korzystnie nie zawiera żadnej grupy kwasu sulfonowego oraz żadnej wolnej grupy karboksylowej, to znaczy nie biorącej udziału w tworzeniu kompleksu, natomiast zawiera z reguły grupy sulfonoamidowe albo podobnie działające podstawniki jak grupy sulfonowe albo grupy estru kwasu sulfonowego.

1:2 kompleksy z więcej aniżeli jedną kwaśną grupą w cząsteczce powodującą rozpuszczalność w wodzie, np. takie z dwiema albo z więcej aniżeli dwiema grupami kwasu sulfonowego, w przeciwieństwie do powyższych okazały się dotychczas z reguły praktycznie nieużyteczne; dają one na wełnie zarówno z kąpiel silnie kwaśnej jak też ze słabo kwaśnej, wybarwienia nie tylko jak najbardziej nierównomierne i chropowate, lecz również słabe i puste odcienie barw.

Użyteczne do bardzo wartościowych wybarwień o dowolnej sile barwy i zadawalającej równomierności oraz o dobrej odporności, można otrzymać jeżeli kompleksy te wytwarza się dopiero na włóknie albo w niektórych przypadkach podczas barwienia, z barwników nie zawierających metalu i odpowiednich środków oddających metal. Z tego względu jest łatwo zrozumiałe, że ten sposób pracy, sposób dodatkowego chromowania, bądź jednokąpielowy sposób chromowa-

nia, wciąż jeszcze jest praktycznie w szerokim zakresie stosowany, jakkolwiek jest on związany z zasadniczymi wadami i trudnościami technicznymi, nie pozwalającymi na uniknięcie godnego uwagi uszkodzenia włókna.

Niniejszy wynalazek umożliwia więc w całym prosty sposób barwić równomiernie i o dowolnym natężeniu barwy włókna zawierające azot, zwłaszcza wełnę, za pomocą kompleksów 1:2 podanego rodzaju, które normalnie nie nadają się do tego celu. Ten sposób barwienia włókien zawierających azot, dających się barwić kwasowymi barwnikami jest znamieny tym, że włókna barwi się w wodnej kąpeli za pomocą barwników, które zasadniczo składają się z kompleksów 1:2 chromowych — lub kobaltowych barwników azowych, zawierających w cząsteczce kompleksu metalu co najmniej 2 kwaśne, powodujące rozpuszczalność w wodzie grupy, w obecności związków kationoaktywnych.

Według niniejszego sposobu można barwić te włókna zawierające azot, które dają się barwić za pomocą kwasowych barwników np. jedwab, włókna poliamidowe, z ϵ -kaprolaktamu, lub włókna z kwasu adypinowego i sześciometylenodwuaminy. Szczególnie korzystny okazuje się ten sposób przy barwieniu wełny, ewentualnie w mieszaninie z innymi włóknami zawierającymi lub nie zawierającymi azot. W odniesieniu do włókien poliamidowych okazuje się niniejszy sposób także korzystny, ponieważ włókna te zostają z reguły wybarwione w tym samym odcieniu i o tej samej głębi jak wełna, podczas gdy w sposobie dodatkowego chromowania odcień barwy na włóknach poliamidowych najczęściej pozostaje taki jak barwnika niechromowanego.

Jako barwniki stosuje się kompleksy 1:2 chromowe — lub kobaltowe barwników azowych, np. barwniki dwuazowe lub zwłaszcza barwniki monoazowe, to znaczy kompleksy, w których 2 cząsteczki barwnika azowego albo po jednej cząsteczce dwóch różnych od siebie barwników azowych, związane są kompleksowo z atomem chromu albo kobaltu. Kompleks może zawierać np. barwnik dwuazowy i monoazowy albo korzystnie dwie jednakowe lub różne cząsteczki barwnika monoazowego. Poza tym kompleks musi zawierać co najmniej dwie kwaśne, powodujące rozpuszczalność w wodzie grupy, pod którymi należy tutaj rozumieć wolne grupy kwasu karboksylowego (— COO-kation) lub zwłaszcza wolne grupy kwasu sulfonowego (— SO₃-kation), przy czym grupy kwasu karboksylowego biorącego udział w tworzeniu kompleksu nie na-

leży uważać za grupy powodujące rozpuszczalność w wodzie, ponieważ one w ten sposób związane nie powodują już rozpuszczalności w wodzie. Grupy powodujące rozpuszczalność w wodzie mogą być w kompleksie dowolnie rozdzielone. Z reguły korzystne jest, jeżeli jest obecna co najmniej jedna grupa kwasu sulfonowego. Jeżeli kompleks zawiera w sumie dwie grupy powodujące rozpuszczalność w wodzie i jeżeli metal tworzący kompleks oznaczy się jako Me a oba barwniki jako F₁ i F₂, wówczas wynikają następujące możliwości przedstawione schematycznie (tabela I).

Jako szczególnie korzystne okazują się, między innymi już z powodu łatwej dostępności, barwniki należące do e) i f), zawierające w cząsteczce kompleksu dwie grupy kwasu sulfonowego albo ogólnie takie barwniki, które w cząsteczce kompleksu zawierają co najmniej dwie grupy kwasu sulfonowego, przy czym szczególnie należy wyróżnić te barwniki, w których, jak wymieniono w f), dwie cząsteczki barwnika monoazowego, z których każda zawiera co najmniej jedną grupę kwasu sulfonowego, związane są kompleksowo z jednym atomem chromu lub kobaltu.

Pomijając różnicę między F₁ i F₂ wynikającą siłą rzeczy w przypadkach a), c), d) i e), barwniki F₁ i F₂ we wszystkich przypadkach mogą posiadać albo taką samą albo różną budowę. Pozycja grup powodujących rozpuszczalność w wodzie w barwnikach F₁ i F₂ jest poza tym dowolna; mogą one występować w reszcie składowej dwuazowej lub azowej ewentualnie w tej samej reszcie może być ich dwie do czterech. Zbyt wielkie nagromadzenie grup powodujących rozpuszczalność w wodzie, przede wszystkim grup kwasu sulfonowego jest z reguły z tego powodu mniej zalecane, zwłaszcza przy stosunkowo niskim ciężarze cząsteczkowym, ponieważ przez to można obniżyć odporność wybarwień na mokro. Jako szczególnie korzystna okazuje się np. obecność 2-4 grup kwasu sulfonowego w kompleksie.

Jako grupy tworzące kompleksy z metalem barwniki monoazowe zawierają korzystnie ugrupowania o, o'-dwuoksyazowe lub o-oksy-o'-karboksyzowe. Możliwe są również inne grupy tworzące kompleksy np. ugrupowania o-oksy-o'-karboksymetoksy lub o-oksy-o'-aminoazowe.

Barwniki azowe potrzebne do wytwarzania kompleksów z metalami można otrzymać w zwykły znany sposób ze znanych składowych dwuazowych i azowych. Liczne tego rodzaju barwniki azowe są zresztą dawno znane jako barwniki chromowe. Przy wytwarzaniu tego

rodzaju barwników azowych wchodzi w rachubę np. o-oksy- albo o-karboksyaminy szeregu benzenowego albo naftalenowego, a jako składniki azowe oksybenzeny, oksynaftaleny, 2,4-dwuoksychinoliny, pirazolony, acetoacetyloaminobenzeny sprzęgające w sąsiedztwie grupy oksy (bądź dającej się enolizować grupy ketonowej).

W związku z tym należy wymienić następujące składniki:

1. składniki dwuazowe nie zawierające grup powodujących rozpuszczalność w wodzie (należą tutaj oczywiście również kwasy o-aminokarboksyłowe bez dalszych grup powodujących rozpuszczalność w wodzie),
2. składniki dwuazowe z grupami powodującymi rozpuszczalność w wodzie,
3. składniki azowe bez grup powodujących rozpuszczalność w wodzie,
4. składniki azowe z grupami powodującymi rozpuszczalność w wodzie.

1:2 kompleksy stosowane w niniejszym sposobie można wytwarzać również w zwykły znany sposób z barwników monoazowych nie zawierających metalu, korzystanie według znanych metod przy wytwarzaniu 1:2 kompleksów z metalem bez grup powodujących rozpuszczalność w wodzie. Przy wytwarzaniu kompleksów symetrycznych, w których atom metalu związany jest z dwiema jednakowymi cząsteczkami barwnika zaleca się barwniki traktować w taki sposób i takimi środkami oddającymi metal, jak salicylan alkalicznochromowy, octan chromowy, winian sodowo-kobaltowy, octan lub siarczan kobaltowy, że otrzymuje się bezpośrednio pożądane kompleksy. Należy do tego również chromowanie za pomocą dwuchromianu alkalicznego w obecności środków redukujących.

Do wytwarzania kompleksów asymetrycznych wskazana jest na ogół inna metoda w celu otrzymania jednolitych produktów, a nie mieszanin zawierających w znacznej części symetrycznych, częściowo nie zawierających grup powodujących rozpuszczalność w wodzie, i w związku z tym niepożądanych produktów ubocznych. W tym przypadku kompleks 1:1 chromowy wytwarza się korzystnie z jednego z dwóch barwników, potrzebnych do otrzymania asymetrycznego kompleksu 1:2, korzystnie z tego, który zawiera grupy powodujące rozpuszczalność w wodzie, w przypadku gdy nie występują one w obydwu barwnikach i następnie poddaje go reakcji z innym barwnikiem wolnym od metalu. Należy jeszcze zaznaczyć, że zarówno 1:1 kompleksy,

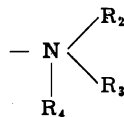
jak też 1:2 kompleksy barwników o,o'-dwo-oksyzazowych można wytworzyć nie tylko z samych barwników o,o'-dwooksyzazowych, lecz również z odpowiednich barwników o-oksy-o'-alkoksyzazowych. Do bezpośredniego wytworzenia 1:2 kompleksów, a zwłaszcza jednak do wytworzenia 1:1 kompleksów, przeznaczonych do przeprowadzania w 1:2 kompleksy, można stosować w związku z tym zamiast związków o-oksydwaazowych również odpowiednie związki o-alkoksydwaazowe, zwłaszcza związki metoksy.

Wytwarzanie 1:2 kompleksów może ewentualnie spowodować pewne trudności, ponieważ związki te są bardzo dobrze rozpuszczalne w wodzie. Kompleksy te, które z tych względów nie dają się wysoliczyć można wyodrębnić przez odparowanie mieszaniny reakcyjnej lub innymi odpowiednimi metodami, np. przez dodatek pewnych miesających się z wodą rozpuszczalników organicznych.

Według wynalazku w niniejszym sposobie barwi się w obecności związków kationoaktywnych, korzystnie takich, które swoją rozpuszczalność w wodzie zawdzięczają wyłącznie grupom z zasadowym atomem azotu i które korzystnie zawierają conajmniej jedną resztę alifatyczną z co najmniej 8 atomami węgla związanymi ze sobą. Szczególnie dobrze nadają się czwartorzędowe związki amoniowe.

Spśród ostatnich należy wymienić zwłaszcza związki o wzorze I, w którym R_1 oznacza korzystnie nierozgałęzioną alifatyczną resztę węglowodorową z co najmniej 12, korzystnie 16—20, atomami węgla, R_2 , R_3 i R_4 oznaczają niskocząsteczkową resztę węglowodorową, np. grupy etylową lub metylową, albo dwie do trzech tych reszt razem z atomem azotu-heterocykliczny pierścień, a X oznacza anion, np. atom chlorowca jak brom lub chlor lub grupę metosiarczanową.

Warunek, że dwie do trzech reszt R_2 , R_3 i R_4 razem z atomem azotu tworzą pierścień heterocykliczny, należy tak rozumieć, że pierścień ten składa się albo z atomu azotu i z dwóch z tych reszt, które związane są wprost z atomem azotu i poprzez niego związane ze sobą, przy czym trzecia reszta występuje w postaci niskocząsteczkowej grupy alkilowej, albo cała grupa



składa się z pierścienia heterocyklicznego, zaś atom azotu związany jest podwójnym wiązaniem z R_2/R_3 i prostym wiązaniem z R_4 przy czym R_2/R_3 i R_4 są związane znowu między sobą, jak to ma miejsce np. w pierścieniu pirydynowym.

Jako przykład związków o wzorze I wymienia się bromek cetylotrójmetyloamonowy, bromek cetylopirydynowy i bromek czterodecylpirydynowy.

Poza tym jako związki kationoaktywne nadają się sole, ewentualnie czwartorzędowe sole amonowe zasadowych produktów kondensacji z alkilamidów wysokocząsteczkowych kwasów tłuszczowych i alkanoloamin, jak np. octan produktu kondensacji z 1 mola metyloamidu kwasu stearynowego i 1 mola trójetanolaminy.

Oprócz tego w niniejszym sposobie jako związki kationoaktywne można stosować monoczwartorzędowe sole amonowe, które zawierają co najmniej jedną resztę aralkilową lub cykloalkilową lub ugrupowanie atomów o wzorze II, w którym R_1 i R_2 oznaczają reszty alkilowe, ewentualnie podstawione, albo rozdzielone przez heteroatomy, przy czym reszta alkilenowa znajdująca się między atomami azotu zawiera ewentualnie podstawniki. W rachubę wchodzi zwłaszcza związki o wzorze III, w którym R_1 oznacza korzystnie prostolącuchową resztę alkilową z 12 — 18 atomami węgla, R_2 i R_3 — reszty alkilowe z 1 — 2 atomami węgla, a R_4 oznacza ewentualnie dalej podstawianą resztę benzylową lub cykloheksylową. Przykładowo wymienia się chlorek dwumetylobenzylolauryloamonowy, chlorek dwumetylobenzylostearyloamonowy, chlorek dwuoksyetylobenzylolauryloamonowy i bromek dwumetylocykloheksylolauryloamonowy.

W końcu jako związki kationoaktywne należy wymienić jeszcze takie czwartorzędowe sole amonowe, które zawierają co najmniej dwa czwartorzędowe atomy azotu i co najmniej jedną, korzystnie jednak dwie wysokocząsteczkowe alifatyczne reszty węglowodorowe. Odpowiadają one np. ogólnemu wzorowi IV, w którym R i R_1 oznaczają po jednej wysokocząsteczkowej alifatycznej reszcie węglowodorowej, R_2 , R_3 , R_4 , R_5 i R_6 oznaczają ewentualnie dalej podstawione reszty alkilowe, cykloalkilowe lub aralkilowe, Z-resztę alkilenową, ewentualnie dalej podstawioną bądź rozdzieloną heteroatomami lub grupami funkcjonalnymi. Z_1 i Z_2 — niskocząsteczkowe

reszty alkilenowe, n — liczbę całkowitą o wartości najwyżej 2, a X oznacza anion. Jako przykłady wymienia się tu związki o wzorach V, VI, VII.

Na ogół korzystnie jest jeżeli kąpiele farbiarskie zawierają dodatkowo oprócz związku kationoaktywnego niejonowy środek dyspergujący. Jako takie wchodzi w rachubę zwłaszcza etery poliglikolowe oksywiązków np. alkilofenoli jak p-nonylo- lub p-trzeciorzędowe oktylofenol, lub korzystnie wysokocząsteczkowych alkoholi alifatycznych jak alkohol laurylowy, cetylowy albo oktadecylowy, które wytwarza się korzystnie przez przyłączenie 10-50 moli tlenu etylenu do jednego mola odpowiedniego alkoholu. Można również stosować etery poliglikolowe, które wywodzą się z innych aniżeli oksywiązków, np. z amidów wyższych kwasów tłuszczowych albo z alkilomerkaptanów z wyżej częsteczkową resztą alkilową.

Niniejszy sposób okazuje się korzystny zarówno przy właściwym barwieniu, jak też przy drukowaniu. Przy barwieniu z wodnych kąpielei ilości substancji dodawanych w niniejszym sposobie do kąpielei farbiarskich mogą wahać się w stosunkowo szerokich granicach. Ilość barwnika zależy jak to jest samo przez się zrozumiałe od wymaganego natężenia barwy. Można również stosować mieszaniny kompleksów o składzie poprzednio podanym i oprócz tego barwniki o innym składzie w ilości podporządkowanej, to znaczy do około 20% całkowitej ilości barwnika, zwłaszcza tak zwanych barwników odcieniowych. Korzystnie dodaje się około 1/4 — 2% związku kationoaktywnego w odniesieniu do ciężaru wełny. Ilość niejonowego środka dyspergującego korzystnie jest tego samego rzędu wielkości, co i ilość związku kationoaktywnego.

Poza tym okazuje się korzystne barwienie w kwaśnym do najwyżej obojętnym środowisku tak, że wartość pH kąpielei farbiarskiej wynosi około 3 — 7, korzystnie 4 — 6. Tę wartość pH można korzystnie ustalić przez dodatek kwasu octowego lub soli amonowych albo mieszaniny tych związków. Na 100 części materiału włóknistego stosuje się np. 3 — 8 części 40%-owego kwasu octowego lub 2 — 5 części siarczanu albo octanu amonowego. Zaleca się również dodawać sól alkaliczną np. siarczan sodowy do kąpielei farbiarskiej.

Jak jest normalnie przyjęte przy barwieniu włókien zawierających azot zwłaszcza wełny, pracuje się w podwyższonej temperaturze np. tak, że właściwy proces barwienia zaczyna się

w temperaturze około 50—80°C, ogrzewa do temperatury wrzenia, prowadzi go dalej i kończy w tej temperaturze. Okazało się jednak, że w niniejszym sposobie również przy barwieniu wełny wcale nie jest konieczne zbliżanie się z temperaturą bardzo bliską albo całkiem do temperatury wrzenia kąpeli farbiarskiej. Z reguły osiąga się praktycznie jednakowo dobre wyniki, jeżeli proces barwienia prowadzi się wyraźnie poniżej temperatury wrzenia, to znaczy w temperaturze między 80-90°C. Ażebym działanie związku zawierającego azot nastąpiło z pewnością od samego początku, można również materiał poddawany barwieniu wprowadzić do kąpeli, która zawiera kwas, ewentualnie siarczan sodowy, jak też środek lub środki pomocnicze, to znaczy związek kationoaktywny i ewentualnie niejonowy związek dyspergujący, w temperaturze pokojowej albo najwyżej w miernie podwyższonej temperaturze, kąpiel farbiarską podgrzać i dopiero po tym na ciepło dodać barwnik w postaci roztworu wodnego.

Można barwić również metodami ciągłymi np. w ten sposób, że materiał barwiony fularduje się (napawa) najpierw na zimno obojętnym roztworem barwnika, a następnie poddaje krótkiej obróbce dodatkowej w gorącej kwaśnej kąpeli.

Niniejszy sposób nadaje się poza tym bardzo dobrze do drukowania bezpośredniego (Vigoureuxdruk) wełny czesankowej. Potrzebne do tego pasty do drukowania zawierają oprócz co najmniej jednego barwnika i środka pomocniczego o podanym składzie, środek zagęszczający np. tragant lub gumę brytyjską. Powinny one zawierać również kwas, np. kwas octowy. Poza tym mogą one zawierać jeszcze dalsze dodatki normalne w pastach do drukowania np. olej terpentynowy, środki hydrotrąpowe jak mocznik i (lub) środki, które przeciwdziałają redukcji jak sól sodowa kwasu nitrobenzenosulfonowego.

Poza tym można postępować w normalny sposób przyjęty przy drukowaniu bezpośrednim. Po wydrukowaniu poddaje się obróbce parą np. pod ciśnieniem atmosferycznym, korzystnie z co najmniej jedną przerwą podczas 40 — 120 minut.

Otrzymane druki bezpośrednio odznaczają się dobrą wydajnością barwnika i bardzo dobrą trwałością.

Właściwości wytrzymałościowe w stanie mokrym, zwłaszcza również odporność na gotowanie w wodzie wybarwień otrzymanych według niniejszego sposobu odnośnie puszczania barwy, można w niektórych przypadkach je-

szcze znacznie poprawić, jeżeli po pobraniu przez włókna z kąpeli kwaśnej, to znaczy przy wartości pH niższej od 6, odpowiedniej ilości barwnika podniesie się wartość pH kąpeli farbiarskiej powyżej 6 np. przez dodanie amoniaku.

W barwieniu mieszanin włókien zawierających azot i włókien celulozowych, np. tak zwanej półwełny, podwyższenie wartości pH daje szczególnie dobre korzyści, ponieważ pozwala na pracę w dwustopniowym, aczkolwiek tylko jednokąpielowym procesie. Najpierw barwi się w wyżej opisany sposób część wełniana mieszaniny włókien, przy czym część celulozowa praktycznie pozostaje niezabarwiona. Po podwyższeniu wartości pH, np. za pomocą amoniaku, dodaje się najpierw siarczan sodowy, korzystnie bez dalszego doprowadzania ciepła, a następnie barwnik do bawełny ciągnący bezpośrednio. Korzystnie dobiera się barwniki, które również w pobliżu temperatury 100°C nie barwią wełny lub tylko w małym stopniu ją barwią. Następnie barwi się tak długo, aż również włókno celulozowe osiągnie wymagany odcień barwy, np. przez około 1/2 godziny, a następnie jak zwykle wykańcza się. W celu poprawienia właściwości wytrzymałościowych w stanie mokrym części z włókien celulozowych można korzystnie przeprowadzić w znany sposób obróbkę dodatkową za pomocą środka poprawiającego te właściwości, np. produktu kondensacji z dwucyjandwuamidu i formaldehydu.

Zamiast dodawać w niniejszym sposobie do kąpeli farbiarskiej oddzielnie barwnik i związek kationoaktywny, można przerabiać obydwie jak też ewentualnie dalsze substancje, zwłaszcza niejonowe środki dyspergujące na preparaty trwałe i gotowe do stosowania. Ochrona patentowa dotyczy również tych preparatów, przy czym są one znamienne tym, że jako barwniki zawierają one głównie związki kompleksowe 1:2 chromu lub kobaltu z barwnikami monoazowymi, które w cząsteczce kompleksu metalu zawierają co najmniej dwie kwaśne grupy powodujące rozpuszczalność, związki kationoaktywne, jak też ewentualnie niejonowe środki dyspergujące.

Preparaty te można wytwarzać przez zmieszanie kompleksów barwnika ze związkami kationoaktywnymi i ewentualnie ze środkami dyspergującymi, albo przez odparowanie bądź rozpylenie roztworów lub zawiesin, zawierających barwnik i środek lub środki pomocnicze.

W poniższych przykładach części oznaczają części wagowe, o ile nic innego nie zaznaczono, procenty — procenty wagowe, a temperatury jak

przedstawiono powyżej podano w stopniach Celsjusza.

Przykład I. Do kąpieli, która w 3000 częściach wody zawiera 10 części krystalicznego siarczanu sodowego, 6 części 40%-owego kwasu octowego, 1 część bromku cetylotrójmetyloamonowego, 2 części produktu przyłączenia 1 mola alkoholu oktaacylowego i 35 części moli tlenu etylenu oraz 2 części barwnika poniżej opisanego, wprowadza się w temperaturze 50 — 80° 100 części przedży wełnianej. W ciągu 1/2 godziny kąpiel ogrzewa się do temperatury wrzenia, a następnie barwi się przez 1 godzinę, gotując. Z kolei wełnę płucze się i suszy. Otrzymuje się równomierne niebieskie wybarwienie. Bez dodatku bromku cetylotrójmetyloamonowego otrzymuje się wybarwienie silnie chropowate, lekko szare bez praktycznej wartości.

Jeżeli zamiast poniżej opisanego barwnika zastosuje się 1 : 2 kompleks chromowy, który otrzymuje się w taki sam sposób z barwnika monoazowego otrzymanego z dwuazowanego kwasu 1-amino-2-oksynaftaleno-4-sulfonowego i 1-oksynaftalenu, wówczas otrzymuje się również niebieskie równomierne wybarwienia. Następnie po wprowadzeniu wełny można temperaturę kąpieli farbiarskiej zamiast podnieść do temperatury wrzenia podwyższyć tylko do 85° i dalej barwić w ciągu godziny w tej temperaturze.

Wytwarzanie barwnika 41,6 części barwnika monoazowego wytworzonego przez sprzęganie z dwuazowego kwasu 1-amino-2-oksynaftaleno-4-sulfonowego z 2-oksynaftalenem rozpuszcza się w 1000 częściach wody i zadaje 100 częściami objętościowymi roztworu salicylanu sodowo-chromowego o zawartości chromu 2,85%. Po wielogodzinnym gotowaniu pod chłodnicą zwrotną metalizacja jest ukończona. Przez dodanie chlorku sodowego wydziela się kompleks chromowy, który odsacza się i suszy.

Przykład II. Postępuje się jak w przykładzie I, przy czym stosuje się poniżej opisany kompleks chromowy. Otrzymuje się przy tym równomierne czerwone wybarwienie, podczas gdy w takim samym sposobie, jednak bez dodatku wymienionych środków pomocniczych, otrzymuje się bardziej żółte, chropowate wybarwienie.

Kompleks chromowy otrzymuje się następująco: Roztwór 51,0 części barwnika wytworzonego przez sprzęganie z dwuazowanego kwasu 4-chloro-2-amino-1-oksybenzeno-6-sulfonowego z kwasem 1-fenilo-3-metylo-5-pirazolono-4'-sulfonowego w 750 częściach wody, nastawia się na odczyn słabo alkaliczny wobec fenoltaleiny przez

dodanie wodorotlenku sodowego. Po dodaniu 93 części objętościowych roztworu salicylanu sodowo-chromowego o zawartości chromu 2,85% gotuje się tak długo pod chłodnicą zwrotną mieszając, aż nie stwierdzi się obecności barwnika wyjściowego. Ciemno czerwony roztwór zobojętnia się kwasem octowym i odparowuje do sucha.

Przykład III. Postępuje się jak w przykładzie I, jednak zamiast wymienionych tam barwników zawierających chrom, stosuje się jeden z poniżej wymienionych 1 : 2 kompleksów metali, które wytwarza się w zwykły sposób i otrzymuje się również równomierne wybarwienie.

W tabeli A wymieniono 1 : 2 kompleksy, które zawierają 2 cząsteczki jednakowego barwnika, związane kompleksowo z jednym atomem metalu.

W tabeli B wymienione są 1 : 2 kompleksy, które zawierają po jednej cząsteczce dwóch różnych barwników, związane z jednym atomem metalu.

Przykład IV. Przygotowuje się kąpiel farbiarską, która w 5000 częściach wody zawiera 3 części 40%-owego kwasu octowego, 4 części produktu przyłączenia 1 mola alkoholu oktaacylowego i 35 moli tlenu etylenu, 2 części octanu, produktu kondensacji z 1 mola metyloamidu kwasu stearynowego i 1 mola trójetanolaminy oraz 2 części kompleksu 1 : 2 kobaltowego barwnika o wzorze VIII. Do tej kąpieli wprowadza się w temperaturze około 50° — 100 części włókna poliamidowego, ogrzewa do 95° i barwi dalej przez 1 godzinę w tej temperaturze. Następnie tkaninę płucze się i suszy. Otrzymuje się równomierne, mocne, fioletowe wybarwienie.

W ten sam sposób można barwić mieszaniny włókien wełnianych i poliamidowych.

Przykład V. 30 części produktu przyłączenia 35 moli tlenu etylenu do 1 mola alkoholu oktaacylowego oraz 40 części dekstryny miesza się z 400 częściami wody w temperaturze 70° przez 15 minut, do klarownego roztworu dodaje się dawkami 10 części kompleksu 1 : 2 chromowego, którego wytwarzanie opisano na końcu przykładu I. Następnie wśród energicznego mieszania dodaje się roztwór 6,5 części bromku cetylotrójmetyloamonowego w 50 częściach wody. Nie przezroczystą już teraz, jednak wolną od pozostałości mieszaninę miesza się dalej jeszcze przez 30 minut w temperaturze 70°, a następnie zagęszcza w próżni do sucha. Po zmieleniu pozostałości otrzymuje się około 85 części ciemnofioletowego dobrze rozpuszczalnego w wodzie preparatu do barwienia, która barwi wełnę z

kwaśnej kąpieli bez dalszych dodatków w równomiernych błękitnych odcieniach.

W taki sam sposób można wytwarzać preparaty do barwienia o następującym składzie:

- a) 10 części produktu przyłączenia tlenku etylenu (patrz wyżej) 16 części dekstryny 5,5 części bromku cetylotrójmetyloamonowego 5,8 części barwnika Nr 1 z tablicy A
- b) 10 części produktu przyłączenia tlenku etylenu (patrz wyżej) 18 części dekstryny 5,5 części bromku cetylotrójmetyloamonowego 8,7 części barwnika Nr 3 z tablicy A

Przykład VI. 100 części wełny traktuje się wstępnie przez 30 minut gotując w kąpieli, która zawiera 2 części bromku cetylotrójmetyloamonowego lub 2 części octanu produktu kondensacji z 1 mola metyloamidu kwasu stearynowego i 1 mola trójetanoloaminy. Następnie wełnę barwi się w świeżej kąpieli, która zawiera 0,5 części barwnika Nr 3 z tabeli A i 2 części 40%-owego kwasu octowego w 3000 częściach wody. Otrzymuje się równomierne szare wybarwienie.

Przykład VII. Postępując jak w przykładzie I barwi się 1000 części wełny w kąpieli, która w 3000 części wody zawiera 2 części octanu produktu kondensacji z 1 mola metyloamidu kwasu stearynowego i 1 mola trójetanoloaminy, 1 część produktu przyłączenia 1 mola alkoholu okta-decyłowego z 35 molami tlenu etylenu, 3 części 40%-owego kwasu octowego i 1 części barwnika Nr 3 z tabeli A. Otrzymuje się równomierne szare wybarwienie.

Zamiast octanu o podanym składzie można także stosować związek o wzorze IX.

Przykład VIII. Przygotowuje się kąpiel farbiarską, która w 3000 części wody zawiera 2 części bromku cetylotrójmetyloamonowego, 1 część produktu przyłączenia 1 mola alkoholu okta-decyłowego z 35 molami tlenu etylenu, 3 części 40%-owego kwasu octowego i 3 części barwnika Nr 3 z tabeli A. Do kąpieli tej wprowadza się w temperaturze 50° 100 części mieszaniny włókien, która w 80% składa się z wełny a w 20% z ciętych włókien poliamidowych, ogrzewa do temperatury wrzenia i barwi w ciągu godziny gotując. Otrzymuje się równomierne szare wybarwienie.

Przykład IX. Postępuje się według przykładów I — III z tą różnicą, że zamiast wymienionego tam produktu przyłączenia tlenku etylenu stosuje się produkt przyłączenia 1 mola nonylofenolu z 9 molami tlenu etylenu, albo produkt przyłączenia 1 mola oleju rycynowego z 40 molami tlenu etylenu, albo 1 mola trzecio-

rzędowego merkaptanu dodecyłowego z 1 — 8 molami tlenu etylenu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób barwienia włókien zawierających azot dających się barwić barwnikami kwasowymi, znamieny tym, że włókna te barwi się w wodnej kąpieli barwinkami, które zasadniczo składają się z 1:2 chromowych lub kobaltowych związków kompleksowych z barwnikami azowymi, które w cząsteczce kompleksu metalu zawierają co najmniej dwie kwaśne, powodujące rozpuszczalność w wodzie grupy, w obecności związków kationoaktywnych.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że w podany sposób barwi się wełnę.
3. Sposób według jednego z zastrz. 1 i 2, znamieny tym, że stosuje się kompleksowe związki barwnika, które w cząsteczce kompleksu metalu z barwnikiem zawierają co najmniej jedną grupę kwasu sulfonowego.
4. Sposób według zastrz. 3, znamieny tym, że stosuje się barwniki, które w cząsteczce kompleksu metalu z barwnikiem zawierają co najmniej dwie grupy kwasu sulfonowego.
5. Sposób według zastrz. 4, znamieny tym, że stosuje się barwniki, w których dwie cząsteczki barwnika monoazowego, z których każda zawiera co najmniej jedną grupę kwasu sulfonowego, związane są kompleksowo z jednym atomem chromu lub kobaltu.
6. Sposób według jednego z zastrz. 1—5, znamieny tym, że stosuje się takie związki kationoaktywne, które swoją rozpuszczalność w wodzie zawdzięczają wyłącznie ugrupowaniu z zasadowym atomem azotu.
7. Sposób według zastrz. 6, znamieny tym, że stosuje się takie związki z zasadowym atomem azotu, które zawierają co najmniej jedną alifatyczną resztę z co najmniej 8 związanymi z sobą atomami węgla.
8. Sposób według zastrz. 7, znamieny tym, że jako związki z zasadowym atomem azotu stosuje się czwartorzędowe związki amonowe.
9. Sposób według zastrz. 8, znamieny tym, że stosuje się czwartorzędowe związki o wzorze I, w którym R_1 oznacza korzystnie nierozgałęzioną alifatyczną resztę węglowodorową z co najmniej 12, korzystnie 16—20 atomami węgla, R_2 , R_3 i R_4 — nisko-

cząsteczkowe reszty węglowodorowe, a X oznacza anion.

10. Sposób według jednego z zastrz. 1—9, znamienny tym, że kąpiel farbiarska oprócz związku kationoaktywnego zawiera jeszcze dodatkowo niejonowy środek dyspergujący.
11. Sposób według zastrz. 10, znamienny tym, że jako niejonowy środek dyspergujący stosuje się eter poliglikolowy oksydwiazku.
12. Sposób według zastrz. 11, znamienny tym, że jako niejonowy środek dyspergujący stosuje się eter poliglikolowy wyżej cząsteczkowego alkoholu alifatycznego.
13. Sposób według jednego z zastrz. 1—12, znamienny tym, że ilość czwartorzędowego związku wynosi około 1/4 — 1/2 ilości barwnika, co najmniej jednak 0,25% ciężaru włókna.
14. Sposób według jednego z zastrz. 1—13, znamienny tym, że wartość pH kąpieli farbiarskiej wynosi około 3—7, korzystnie 4—6.

15. Sposób według jednego z zastrz. 1—14, znamienny tym, że barwi się przy wartościach pH poniżej 6, a kiedy włókna pobiorą pożądaną ilość barwnika wartość pH kąpieli barwiącej podwyższa się powyżej 6.
16. Odpowiednie preparaty do przeprowadzenia sposobu według jednego z zastrz. 1—15, znamienny tym, że jako barwniki zawierają głównie związki kompleksowe 1:2 chromu lub kobaltu z barwnikami monoazowymi, które zawierają w cząsteczce kompleksu metalu co najmniej dwie kwaśne powodujące rozpuszczalność w wodzie grupy i związki czwartorzędowe jak też ewentualnie niejonowe środki dyspergujące.

Ciba Société Anonyme

Zastępcy: Józef Felkner & Wanda Modlibowska
rzecznicy patentowi

Tabela I

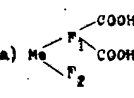
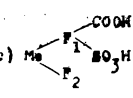
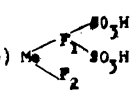
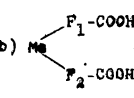
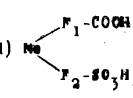
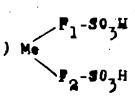
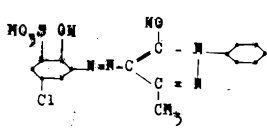
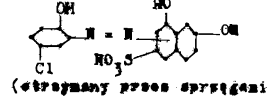
	2 -COOH	1 -COOH + 1 -SO ₃ H	2 -SO ₃ H
barwnik zawiera 2 grupy powodujące rozpuszczalność w wodzie	a) 	c) 	e) 
barwnik nie zawiera grup powodujących rozpuszczalność w wodzie	b) 	d) 	f) 

Tabela A

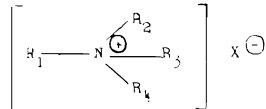
	Metal	Barwnik	Odcień barwy na wełnie
1	Cr		czerwony
2	Co	jak 1	brązowo-czerwony
3	Cr	 (otrzymany przez sprężanie i dwuosowanie 4-chloro-2-amino-1-naphtholu z kwasem 2,4-dwuchloronaphtaleno-6-sulfonowym)	szary

Ciąg dalszy tabeli A

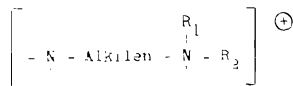
	Metale	Odcień barwy	Odcień barwy na wełnie
4	Cr		rdzawy
5	Co		zielony
6	Cr		złoty
7	Co		czerwonobrazowy
8	Co		czerwonobrazowy

Tabela B

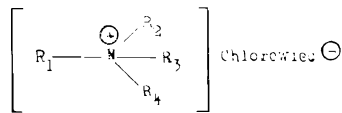
	Metale	1. Barwnik	2. Barwnik	Odcień barwy na wełnie
1	Cr			białkisty
2	Cr			brązowy
3	Cr			zielony
4	Cr			brązowofioletowy
5	Cr			białkisty



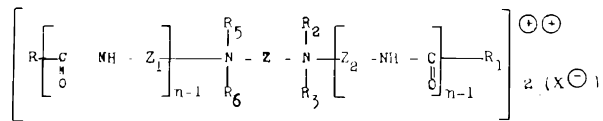
WZOR I



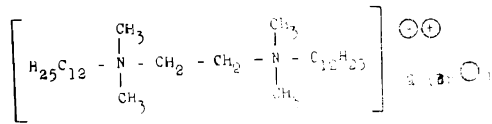
WZOR II



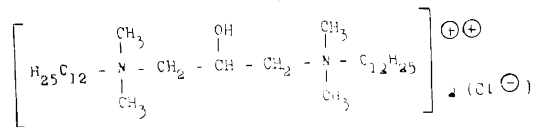
WZOR III



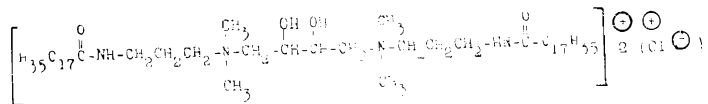
WZOR IV



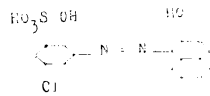
WZCR V



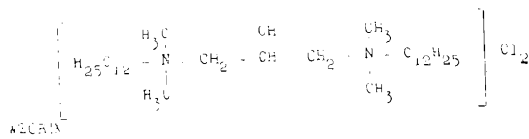
WZCR VI



WZCR VII



WZCR VIII



WZCR IX