



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 30.04.79 (P. 215307)

Pierwszeństwo:

Zgłoszenie ogłoszono: 01.12.80

Opis patentowy opublikowano: 18.11.1983

Int. Cl.³
C09B 29/00

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Chrystian Przybylski, Jan Gmaj

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

Sposób otrzymywania mieszanin kwasowych barwników monoazowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania mieszanin kwasowych barwników monoazowych, o cechach mieszanin jednolitych, zawierających barwniki o ogólnych wzorach 1, 2 i 3, w których M i M₁ oznaczają atom wodoru, metalu alkalicznego lub metalu ziemi alkalicznej bądź grupę amonową i są jednakowe lub różne oraz ewentualnie barwniki o ogólnych wzorach 4 i/lub 5, w których M i M₁ mają podane wyżej znaczenia, a R₁ i R₂ oznaczają równocześnie atomy wodoru lub równocześnie grupy metylowe.

Omawiane mieszaniny barwników uzyskuje się sposobem według wynalazku, stosując składniki bierne do wytworzenia barwników monoazowych, wchodzących w skład mieszaniny, w postaci mieszaniny izomerów metylopo pochodnych fenolu, otrzymywanej w wyniku rozfrakcjonowywania kwasu karbolowego, uzyskanego z przerobu smoły pogazowej lub z fenolanów z wód ściekowych, zawierającej mieszaninę o-, m- i p-krezoli z domieszką ksylenoli i ewentualnie fenolu, znanej pod nazwą Trójkrezolu, albo w postaci mieszaniny izomerów metylopo pochodnych fenolu, zawierającej o-, m- i p-krezole. Indywidualne barwniki o ogólnych wzorach 1, 2, 3, 4 i 5 są znane — nieznane są natomiast wskazane wyżej mieszaniny tych barwników.

W syntezie barwników kwasowych nie stosowano również określonych wyżej mieszanin izomerów metylopo pochodnych fenolu.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że określone wyżej

2

mieszaniny kwasowych barwników monoazowych charakteryzuje wyższa wydajność kolorystyczna w porównaniu z wydajnością kolorystyczną indywidualnych barwników spośród barwników wchodzących w skład omawianych mieszanin. Ponadto określone wyżej mieszaniny barwników monoazowych wykazują również wyższą wydajność kolorystyczną, a wybarwienia mają odcień czerwiejszy, w porównaniu z analogicznymi mieszaninami barwników, które zamiast barwników o ogólnych wzorach 1, 2 i 3 oraz ewentualnie barwników o ogólnych wzorach 4 i/lub 5 zawierają estry benzenosulfonowe, o- lub p-toluenosulfonowe, o- lub p-chlorobenzenosulfonowe, o- lub p-nitrobenzenosulfonowe albo etery alkilowe lub hydroksyalkilowe tych barwników w takim samym stosunku molowym.

Oprócz tego stwierdzono, że omawiane mieszaniny barwników monoazowych w standardowych warunkach barwienia kąpielowego włókien poliamidowych i proteinowych wykazują wysoki stopień wyczerpywania, nieoczekiwanie dużo wyższy w porównaniu ze stopniem wyczerpywania z kąpeli w tych samych warunkach barwienia indywidualnych barwników wchodzących w skład omawianych mieszanin.

Sposobem według wynalazku poddaje się kwas 2-nitro-4'-aminodwufenylamino-4-sulfonowy reakcji dwuazowania i sprzęga wytworzony związek dwuazoniowy z jedną z wskazanych wyżej miesza-

nin izomerów metylopo pochodnych fenolu, po czym produkt wyodrębnia się z masy poreakcyjnej, po ewentualnym wysoleniu w temperaturze 5—95°C, np. za pomocą chlorku sodowego, przez odfiltrowanie. Korzystnym jest stosowanie mieszanin izomerów metylopo pochodnych fenolu, zawierających nie mniej niż 36% molowych m-krezolu.

Ponadto stwierdzono również nieoczekiwane, że zdwuazowany kwas 2-nitro-4'-aminodwufenyloamino-4-sulfonowy sprzęga znacznie szybciej z o- i m-krezolami, niż z p-krezolem, gdy reakcję sprzęgania prowadzi się z mieszaniną tych trzech izomerów. Zjawisko to wykorzystano w sposobie według wynalazku do sterowania przebiegiem reakcji sprzęgania, prowadzonej przy użyciu mieszaniny izomerów metylopo pochodnych fenolu, otrzymywanej w wyniku rozfrakcjonowywania kwasu karbolowego. Prowadząc bowiem reakcję sprzęgania przy użyciu wyżej wymienionej mieszaniny składników biernych w nadmiarze w ilości do 2 moli, korzystnie 1,3—1,4 mola składników sprzęgających na 1 mol kwasu 2-nitro-4'-aminodwufenyloamino-4-sulfonowego, uzyskuje się mieszaniny barwników, dające wybarwienia bardziej jaskrawe, niż wybarwienia uzyskiwane za pomocą mieszanin tych samych barwników, wytwarzanych przy użyciu składników biernych w ilościach odpowiadającym stechiometrycznym ilościom tych składników.

Mieszaniny barwników otrzymywane sposobem według wynalazku są dobrze rozpuszczalne w wodzie i barwią w dowolnym stadium przerobu włókna poliamidowe i proteinowe oraz skórę na drodze wyczerpywania z obojętnych lub słabo kwaśnych kąpieli na kolor żółty o odcieniu czerwonym, wykazując wysokie powinowactwo do barwionych włókien, a wybarwienia odznaczają się bardzo dobrymi trwałościami na czynniki mokre, tarcie i światło. Mieszaniny barwników otrzymywane sposobem według wynalazku wykazują ponadto wysoką przydatność do barwienia ciśnieniowego i druku wyrobów z włókien poliamidowych. Mieszaniny barwników otrzymywane sposobem według wynalazku mogą być stosowane również w kompozycjach z innymi barwnikami kwasowymi, z barwnikami metalokompleksowymi, bezpośrednimi lub zawieszinowymi do barwienia włókien poliamidowych i proteinowych oraz mieszanek tych włókien z innymi rodzajami włókien.

Mieszaniny barwników, otrzymywane sposobem według wynalazku, w postaci past lub po wysuszeniu jako proszki służą do wytwarzania środków barwiących w postaci proszków lub płynów. Środki barwiące w postaci proszków zawierają, obok mieszanin barwników, otrzymanych sposobem według wynalazku, środki wypełniające i/lub środki dyspergujące i zwilżające i/lub środki o działaniu antypylącym. Jako środki wypełniające mogą być zastosowane np. chlorek sodowy, siarczan sodowy, fosforan sodowy, heksametafosforan sodowy, znany jako Polifos, mocznik, dekstryna lub glukoza. 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-sulfo-

nowym o nieustalonej budowie chemicznej, otrzymywany sposobem według patentów polskich nr nr 56 114 i 66 780, znany jako Dyspergator S-65 albo produkt uboczny otrzymywania celulozy metodą siarczynowania, zawierający sole sodowe kwasów ligninosulfonowych.

Jako środki zwilżające mogą być zastosowane np. sól sodowa kwasu butylonaftalenosulfonowego, znana jako Nekalina S, sól sodowa kwasu dwubutylonaftalenosulfonowego, znana pod nazwą Nekal BX lub sól sodowa sulfobursztynianu dwu-2-etyloheksyloвого, znana jako Zwilżacz SBO. Jako środki o działaniu przeciwpylnym mogą być stosowane środki oparte na olejach mineralnych lub silikonowych, np. mieszanina oleju wrzecionowego z emulgatorem niejonowym, znana pod nazwą Olan G. 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. glikole mono-, dwu- i trójetylenowe, ich etery i estry, polikole, mono-, dwu- i trójetanoloaniliny, N-metylopirolidon, kwasy mrówkowy, octowy, propionowy, dwumetyloformamid i dioksan. Formy płynne mogą zawierać ponadto substancje hydrotropowe i/lub określone powyżej środki dyspergujące i zwilżające i/lub środki biobójcze i/lub środki stabilizujące pH. Jako substancje hydrotropowe mogą być stosowane np. mocznik, tiomocznik, ich pochodne metylowe, kaprolaktam, ksyleneosulfonian 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 niepylne i odznaczają się bardzo dobrą rozpuszczalnością w zimnej i gorącej wodzie i mogą być 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 oraz do barwienia skóry.

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

Przykład I. 30,9 Części kwasu 2-nitro-4'-aminodwufenyloamino-4-sulfonowego rozpuszcza się w 500 częściach wody z dodatkiem 17,3 części 30% ługu sodowego i mieszając dodaje roztwór 7,2 części azotynu sodowego w 26 częściach wody. Otrzymany w ten sposób roztwór wkrapla się do mieszaniny 34,8 części stężonego kwasu solnego, 75 części wody i 225 części lodu, utrzymując temperaturę 5—10°. Zawiesinę związku dwuazoniowego miesza się 2 godziny. 11,0 Części Trójkrezolu, zawierającego 54,7% m-krezolu, rozpuszcza się w 75 częściach wody z dodatkiem 13,3 części 30% ługu sodowego, mieszając wsypuje 20 części węglanu sodowego i po dodaniu lodu powoli wprowadza suspensję związku dwuazoniowego w temperaturze 0—5°C. Po zakończeniu sprzęgania ogrzewa się

otrzymaną zawieszinę do momentu rozpuszczania produktu i dodaje 5% chlorku sodowego w stosunku do objętości. Osad produktu odfiltrowuje się i przemywa ewentualnie 5% solanką. Otrzymuje się 105 g pasty o zawartości suchej masy 38%. Pasta po wysuszeniu i zmieleniu daje brunatny proszek, barwiący z wodnych kąpeli włókna poliamidowe i proteinowe oraz skórę na kolor żółty o odcieniu czerwonym.

Przykład II. Postępując sposobem opisanym w przykładzie I, przy użyciu zamiast 11,0 części Trójkrezolu, zawierającego 54,7% m-krezolu i 13,3 części 30% ługu sodowego odpowiednio 14,5 części Trójkrezolu o zawartości 54,7% m-krezolu i 17,9 części 30% ługu sodowego otrzymuje się mieszaninę barwników barwiącą włókna poliamidowe i proteinowe oraz skórę na kolor żółty o odcieniu czerwonym. Uzyskane wybarwienia są bardziej jaskrawe w porównaniu z wybarwieniami produktem otrzymanym sposobem opisanym w przykładzie I.

Przykład III. Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie I, stosując zamiast 11,0 części Trójkrezolu, zawierającego 54,7% m-krezolu, 10,8 części mieszaniny zawierającej 40% m-krezolu, 20% o-krezolu i 40% p-krezolu. Otrzymany produkt barwi włókna proteinowe i poliamidowe oraz skórę na kolor żółty o odcieniu czerwonym.

Przykład IV. Do urządzenia homogenizującego ładuje się kolejno 4000 części wody, 1050 części pasty mieszaniny barwników, zawierającej 38% suchej masy, otrzymanej sposobem opisanym w przykładzie I, 396 części 87% Dyspergatora NNO oraz ług sodowy do pH=11,0. Całość mieszając ogrzewa się do temperatury 80–90°, sprawdza pH, które powinno być w granicach 10,5–11,5, dodaje 8 części Olanu G i otrzymany roztwór suszy w suszarni rozpyłowej. Otrzymuje się około 800 części niepylnego środka barwiącego w postaci brunatnego proszku, o bardzo dobrej rozpuszczalności w gorącej, a szczególnie w zimnej wodzie.

Postępując sposobami opisanymi w przykładach I–IV, można zamiast węglanu, chlorku i wodorotlenku sodowego stosować równoważne ilości węglanu, chlorku i/lub wodorotlenku amonu bądź węglanów, chlorków, siarczanów, tlenków i/lub wodorotlenków potasowego, litowego i/lub magnezowego.

Przykład V. 120 Części środka barwiącego otrzymanego sposobem opisanym w przykładzie I miesza się z 30 częściami środka barwiącego w postaci proszku, zawierającego barwnik, który w postaci wolnego kwasu ma wzór 6, znanego pod nazwą Rubin polanowy 5BL (C.I. Acid Red 299) oraz z 54 częściami środka barwiącego w postaci proszku, zawierającego barwnik, który w postaci wolnego kwasu ma wzór 7, znanego pod nazwą Nylomine Blue AG lub Błękit alizarynowy BG (C.I. 62055 Acid Blue 25). Całość miesza się w przystosowanych do tego urządzeniach. Otrzymuje się środek barwiący włókna poliamidowe i proteinowe z obojętnych i słabo kwaśnych kąpeli na kolor brunatny.

Przykład VI. 100 Części dzianiny poliamidowej, uprzednio wypłukanej w wodzie z dodatkiem środków piorących, wprowadza się do 3000 części

kąpeli wodnej, ogrzanej do temperatury 40–45° i zawierającej 0,2 części środka barwiącego, otrzymanego sposobem opisanym w przykładzie IV, 0,10 części środka barwiącego w postaci proszku, zawierającego barwnik, który w postaci wolnego kwasu ma wzór 6, znanego pod nazwą Rubin polanowy 5BL, 0,5 części środka barwiącego w postaci proszku, zawierającego barwnik, który w postaci wolnego kwasu ma wzór 7, znanego pod nazwą Nylomine Blue AG lub Błękit alizarynowy BG, 2,0 części środka o działaniu wyrównującym, np. Polanolu S, 2,4 części 60% kwasu octowego oraz 3,6 części octanu sodowego. Miesza się 15 minut, ogrzewa w ciągu 30–40 minut do temperatury wrzenia i kontynuuje barwienie w tej temperaturze w ciągu 45–60 minut. Następnie dzianinę płucze się i suszy. Otrzymuje się wybarwienie w kolorze szarym.

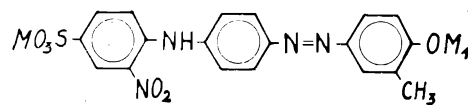
Przykład VII. 100 Części tkaniny wełnianej, uprzednio wypłukanej w wodzie z dodatkiem środków piorących, wprowadza się do 3000 części kąpeli ogrzanej do temperatury 45° i zawierającej 1,0 część środka barwiącego otrzymanego sposobem opisanym w przykładzie IV, 1,5 części Lodęgalu KLN, 2,0 części 80% kwasu mrówkowego i 15,0 części siarczanu sodowego. Miesza się 15 minut, ogrzewa w ciągu 30–40 minut do temperatury wrzenia i kontynuuje barwienie w tej temperaturze w ciągu 45–60 minut. Tkaninę płucze się i suszy. Otrzymuje się wybarwienie w kolorze żółtym o odcieniu czerwonym.

Zastrzeżenia patentowe

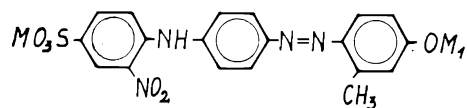
1. Sposób otrzymywania mieszanin kwasowych barwników monoazowych o cechach mieszanin jednolitych, zawierających barwniki o ogólnych wzorach 1, 2 i 3, w których M i M₁ oznaczają atom wodoru, metalu alkalicznego lub metalu ziemi alkalicznej bądź grupę amonową i są jednakowe lub różne oraz ewentualnie barwniki o ogólnych wzorach 4 i/lub 5, w których M i M₁ mają podane wyższe znaczenia, a R₁ i R₂ oznaczają równocześnie atomy wodoru lub równocześnie grupy metylowe, **znamienny tym**, że kwas 2-nitro-4'-aminodwufenyloamino-4-sulfonowy poddaje się reakcji dwuazowania i sprzęga wytworzony związek dwuazoniowy z mieszaniną izomerów metylopo pochodnych fenolu, otrzymywaną w wyniku rozfrakcjonowywania kwasu karbolowego, uzyskiwanego z przerobu smoły surowej lub z fenolanów z wód ściekowych, zawierającą mieszaninę o-, m- i p-krezoli z domieszką ksylenoli i ewentualnie fenolu albo z mieszaniną metylopo pochodnych fenolu, zawierającą o-, m- i p-krezole.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się mieszaninę izomerów metylopo pochodnych fenolu zawierającą nie mniej niż 36% molowych m-krezolu.

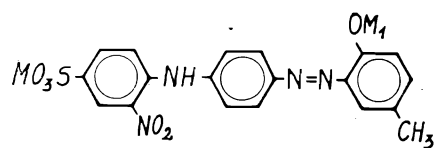
3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że mieszaninę izomerów metylopo pochodnych fenolu, otrzymywaną w wyniku rozfrakcjonowywania kwasu karbolowego, stosuje się w ilości odpowiadającej 1–2 molom składników sprzęgających na 1 mol kwasu 2-nitro-4'-aminodwufenyloamino-4-sulfonowego.



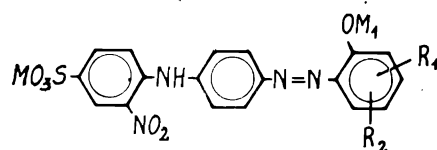
wzór 1



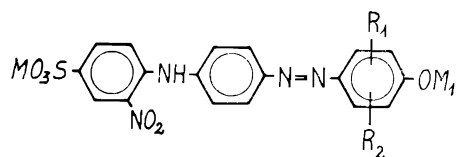
wzór 2



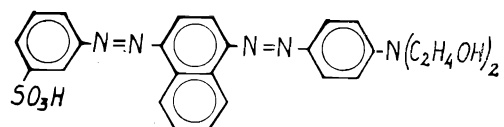
wzór 3



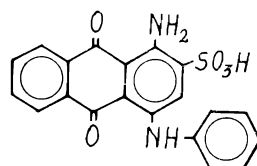
wzór 4



wzór 5



wzór 6



wzór 7