



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 15.VII.1967 (P 121 719)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 20.VIII.1970

Kl. 22 g, 3/02

MKP C 09 d, 3/02

UKD

Współtwórcy wynalazku: Eugeniusz Białkowski, Franciszek Kacprzak,
Zdzisław Świdorski

Właściciel patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania trwale zabarwionych środków błonotwórczych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania trwale zabarwionych środków błonotwórczych służących do otrzymywania barwnych powłok na różnych podłożach szczególnie na skórze i papierze.

Dotychczas otrzymywano barwne powłoki sposobem mechanicznego mieszania różnych termoplastycznych i termoutwardzalnych środków błonotwórczych z pigmentami. Tak wytworzone barwne preparacje po odpowiednim rozcieńczeniu wodą nanoszono na skórę lub papier, przy pomocy pędzla, szczotki, pistoletu natryskowego, maszyny oblewowej, metodami drukarskimi lub przez zanurzenie.

W otrzymanych w ten sposób powłokach substancja barwna jest związana jedynie fizycznie ze środkiem błonotwórczym. Efektem ujemnym takiego powiązania jest mała odporność powłok na wodę.

Celem wynalazku jest wytworzenie trwale zabarwionych środków błonotwórczych nie wykazujących wyżej wymienionych wad. Cel ten został osiągnięty przez chemiczne związanie barwnika ze środkiem błonotwórczym, co zapewnia dużą trwałość użytkową otrzymanych preparacji.

Sposób wytwarzania trwale zabarwionych środków błonotwórczych według wynalazku polega na tym, że barwniki reaktywne o ogólnych wzorach 1, 2, 3, 4 przedstawionych na rysunkach, w których B oznacza nośnik ugrupowania chromoformo-

2

wego, kondensuje się w środowisku wodnym z błonotwórczymi substancjami białkowymi takimi jak kazeina, albumina, żelatyna, posiadającymi wolne grupy funkcyjne jak karboksylowa, aminowa, iminowa.

Reaktywność tych barwników jest związana z charakterem ich grup funkcyjnych takich jak: atom chloru, grupa akrylowa lub grupa sulfoestrowa. Wymienione grupy funkcyjne posiadają zdolność reagowania w środowisku wodnym przy pH 5—11 z grupami hydroksylowymi celulozy lub grupami karboksylowymi, aminowymi względnie iminowymi substancji białkowych takich jak kazeina, kwasowa, albumina, klej skórny czy żelatyna. Kondensację prowadzi się przy pH 5—11, korzystnie 7—10 w temperaturze 20—100°C korzystnie 50—80°C. Jako środki alkaliczne dodaje się etanoloaminę i/lub wodorotlenki alkaliczne i/lub sole metali alkalicznych takich kwasów jak: fosforowego, węglowego, octowego.

Dla uzyskania odpowiedniej płynności wytworzonych preparatów oraz właściwej twardości powłok kondensację prowadzi się w obecności karbamidów i/lub tiokarbamidów korzystnie mocznika, tiomocznika, E-kaprolaktamu lub ich mieszanin oraz do produktów kondensacji dodaje się środki zmniejszające takie jak: alkohole dwu- lub wielowodorotlenowe, produkty polimeryzacji tlenku etylenu, produkty polikondensacji tlenku ety-

lenu z kwasami, alkoholami i aminami tłuszczowymi o długości łańcucha węglowego od C₆ do C₂₂ oraz z fenolami i/lub krezolami lub ich mieszaniny.

Otrzymane preparaty według wynalazku mieszają się dobrze z innymi barwnymi lub bezbarwnymi środkami wiążącymi typu zarówno termoplastycznego jak i termoutwardzalnego. Można je także stosować wspólnie z różnymi preparacjami pigmentowymi. Wytworzone preparacje sposobem według wynalazku można stosować do wykończania skóry, do barwienia papieru w masie i powierzchniowo oraz do otrzymywania barwnych powłok na różnych podłożach. Żywość odcieni barwników reaktywnych pozwala uzyskać pełną gamę kolorów, a przy zastosowaniu z preparacjami pigmentowymi wpływa ożywiająco na ich odcień. Uzyskane powłoki posiadają doskonałą odporność na wodę.

Przykład I. Do 10 części wagowych ε-kaprolaktamu rozpuszczonego w 50 częściach wagowych wody w temperaturze 40°C, dodaje się 15 części wagowych kazeiny kwasowej i 2 części wagowe trójetanoloaminy w rozpuszczonej w 8 częściach wagowych wody, całość miesza się i ogrzewa stopniowo do 70°C. Po upływie 45 minut pobiera się próbę celem stwierdzenia całkowitego rozpuszczenia kazeiny, pH wynosi 7,5–8,0. Następnie dodaje się 2 części wagowe barwnika reaktywnego otrzymanego przez sprzęganie kwasu 2-naftyloamino-4,8-dwusulfonowego z 3-toluidyną i kondensację otrzymanego produktu z chlorkiem cyjanurowym oraz 1 część wagową trójetanoloaminy rozpuszczonej w 4 częściach wagowych wody i dalej miesza przez około 45 minut w temperaturze 65°–75°C i dodaje się 1 część wagową mydła fenolowego. Gotowy preparat jest gęstą cieczą barwy żółtej.

Przykład II. 5 części wagowych mocznika rozpuszcza się w 50 częściach wagowych wody w temperaturze 50°C. Przy mieszaniu dodaje się 3 części wagowe barwnika reaktywnego będącego kompleksem miedziowym estru kwasu siarkowego produktu sprzęgania 4-β-hydroksyetylosulfonylo-2-aminoanizolu z kwasem 1-acetyloamino-8-naftolo-3,6-dwusulfonowym i 5 części wagowych albuminy oraz 10 części wagowych kazeiny kwasowej (uprzednio dobrze sproszkowanych), po czym dodaje się stopniowo 2 części wagowe trójetanoloaminy rozpuszczone w 8 częściach wagowych wody. Całość miesza się w temperaturze 60–70°C przez 1 godzinę przy pH 7,5–8,0. Następnie dodaje się 5 części wagowych glikolu etylenowego, 3 części wagowe środka zmiękczającego będącego produktem polimeryzacji tlenu etylenu i 1 część wagową mydła fenolowego rozcieńczzone uprzednio 8 częściami wagowymi wody. Po 10 minutowym mieszaniu otrzymuje się gotowy produkt o czerwono-fioletowym zabarwieniu i konsystencji gęstego syropu.

Przykład III. Do 8 części wagowych ε-kaprolaktamu rozpuszczonego w 50 częściach wagowych wody w temperaturze 40°C przy mieszaniu

dodaje się na przemian 12 części wagowych sproszkowanej kazeiny kwasowej i 2 części wagowe sproszkowanego kleju skórno-ego oraz 2 części wagowe trójetanoloaminy rozcieńczzonej 8 częściami wagowymi wody, całość przy mieszaniu ogrzewa się do temperatury 70°C i miesza przez około pół godziny przy pH 7,5–8. Następnie dodaje się 3 części wagowe barwnika reaktywnego będącego estrem kwasu siarkowego produktu sprzęgania 4-aminotolueno-2-N-(β-hydroksyetylo) sulfonamidu z 1-[3'-(N-hydroksyetylo) sulfonamido-4'-metylo] fenylo-3-metylo-5-pirazolonem, i 1 część wagową ortofosforanu trójsodowego rozpuszczonego w 6 częściach wagowych wody. Po dodaniu soli alkalicznej miesza się pół godziny i dodaje 5 części wagowych produktu polimeryzacji tlenu etylenu i 1 część wagową mydła fenolowego rozpuszczonych w 10 częściach wagowych wody. Powstały preparat jest gęstą cieczą barwy jaskrawo żółtej.

Przykład IV. 2 części wagowe mocznika i 4 części wagowe ε-kaprolaktamu rozpuszcza się w 50 częściach wagowych ciepłej wody. Następnie przy mieszaniu dodaje się na przemian 12 części wagowe rozdrobnionej kazeiny kwasowej i 3 części wagowe zmielonej żelatyny oraz 2,5 części wagowe trójetanoloaminy rozpuszczonej w 6,5 częściach wagowych wody. Całość miesząc ogrzewa się do temperatury 65°C i po rozpuszczeniu składników, przy pH 7–8 wprowadza się 2,5 części wagowych barwnika reaktywnego będącego estrem kwasu 1-amino-4-akryloiloaminoantrachino-2-karboksyowego oraz 1 część wagową trójetanoloaminy rozcieńczzonej 5 częściami wagowymi wody. Następnie dodaje się 5 części wagowych produktu polimeryzacji tlenu etylenu i 1 część wagową mydła fenolowego rozcieńczzonego 10 częściami wagowymi wody. Otrzymany preparat jest gęstą cieczą barwy niebiesko-fioletowej.

Przykład V. Do 8 części wagowych ε-kaprolaktamu rozpuszczonych w 50 częściach wagowych wody przy mieszaniu dodaje się 2 części wagowe barwnika reaktywnego będącego produktem sprzęgania kwasu sulfanilowego z kwasem 2-amino-5-naftolo-7-sulfonowym i kondensacji z chlorkiem cyjanurowym, 0,5 części wagowych barwnika reaktywnego będącego produktem sprzęgania kwasu -4-toluidyno-3-sulfonowego z kwasem 1-amino-8-naftolo-3,6-dwusulfonowym i kondensacji z chlorkiem cyjanurowym i 0,5 części wagowych barwnika reaktywnego będącego produktem sprzęgania kwasu 4-aminodwufenyloamino-2-sulfonowego z kwasem 1-amino-8-naftolo-3,6-dwusulfonowym i kondensacji z chlorkiem cyjanurowym, po czym wkrapla się 2 części wagowe trójetanoloaminy rozpuszczonej w 8 częściach wagowych wody, dodaje się 15 części wagowych drobno zmielonej kazeiny kwasowej i w temperaturze 65°C przy pH 6–8 miesza przez 1 godzinę. Po stwierdzeniu jednorodności preparatu dodaje się 3 części wagowe glikolu etylenowego i 2 części wagowe siarczanowanego produktu przyłączenia tlenu etylenu do alkoholu oleinowego rozpuszczone w 10 częściach wagowych wody i 1 część wagową mydła fenolowego. Całość miesza się jeszcze kilka minut. Otrzymuje

się gotowy preparat w postaci gęstej cieczy o zabarwieniu brunatnym.

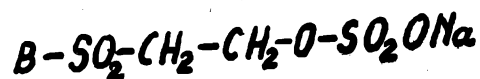
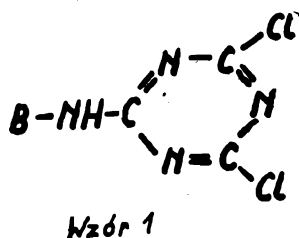
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania trwale zabarwionych środków błonotwórczych służących do sporządzania farb wodnych do barwienia różnych podłoży szczególnie skóry i papieru, **znamienny tym**, że barwniki reaktywne o ogólnych wzorach 1, 2, 3, 4, w których B oznacza nośnik ugrupowania chromoforowego, kondensuje się w środowisku wodnym z błonotwórczymi substancjami białkowymi posiadającymi wolne grupy funkcyjne, takie jak karboksylowa, aminowa, iminowa, przy czym kon-

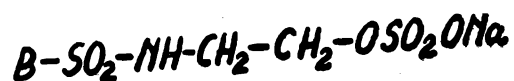
densację prowadzi się w obecności karbamidu, korzystnie mocznika, tiokarbamidu, korzystnie tiomocznika, ε-kaprolaktanu lub ich mieszanin.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kondensację prowadzi się w zakresie pH 5—11, najkorzystniej w zakresie pH 7—10, w temperaturze 20—100°C najkorzystniej 50—80°C.

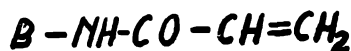
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do produktów kondensacji dodaje się znane środki zmięczające, najkorzystniej alkohole dwu- lub wielowodorotlenowe, produkty polimeryzacji tlenku etylenu, produkty polikondensacji tlenku etylenu z kwasami, alkoholami i aminami tłuszczowymi o długości łańcucha węglowego od C₆ do C₂₂ oraz z fenolami i/lub krezolami lub ich mieszaniny.



Wzór 2



Wzór 3



Wzór 4