



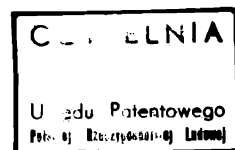
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 18.08.77 (P.200356)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 09.04.79

Opis patentowy opublikowano: 10.03.1981



Int. Cl.² C09B 67/00

Twórcy wynalazku: Jadwiga Stefańczyk, Jeremiasz Jeszka

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

Sposób otrzymywania trwałych stężonych roztworów barwników kationowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania trwałych stężonych roztworów barwników kationowych.

Stosowanie do przygotowywania kąpieli farbiarskiej barwników kationowych w formie proszku prowadzi częstokroć do występowania wielu niekorzystnych zjawisk takich, jak pylenie, powstawanie piany, niska rozpuszczalność i słaba zwilżalność, które to zjawiska z kolei mogą powodować nierównomierne wybarwienia. Wykorzystanie do przygotowania kąpieli stężonych roztworów barwników kationowych pozwala na wyeliminowanie wyżej wymienionych niedogodności przy jednocześnie ułatwionym dozowaniu barwnika i skróceniu czasu przygotowywania kąpieli.

Do znanych sposobów otrzymywania stężonych roztworów barwników kationowych należą metody polegające na rozpuszczeniu soli barwnika zawierającego anion nieorganiczny w odpowiednim rozpuszczalniku organicznym lub mieszanie rozpuszczalników organicznych, jak kwasy, alkohole jedno- lub dwuwodorotlenowe, ich estry, etery, amidy, laktamy, laktony i nitryle. Ze względu jednak na słabą, w przeważającej liczbie przypadków, rozpuszczalność barwników kationowych w wodzie, rozpuszczalnikach organicznych lub mieszaninach wodno-organicznych, otrzymywane roztwory charakteryzują się niskim stężeniem i najgorszą trwałością.

Inny sposób otrzymywania stężonych roztworów

2

barwników kationowych stanowi przeprowadzanie ich barwnych soli w wolne zasady, a następnie w sole kwasów tłuszczowych rozpuszczalnych w wodzie, rozpuszczalnikach organicznych lub mieszaninach wodno-organicznych. Metodę tę można jednak stosować jedynie w przypadkach barwników zdolnych do tworzenia trwałych zasad.

Znana jest również metoda otrzymywania stężonych roztworów, polegająca na wymianie anionów w barwnikach kationowych w reakcji z solami kwasów karboksylowych, jak np. z octanem sodu, barowym, ołowianym, w środowisku kwasu karboksylowego bądź jego wodnego roztworu.

W przypadku monoazowych barwników pirydynowych reakcji poddaje się sól nieorganiczną barwnika z kwaśnym węglanem, a otrzymany kwaśny węglan barwnika wydziela się i poddaje reakcji z kwasem organicznym.

Sposobem według wynalazku trwale stężone roztwory barwników kationowych, a przede wszystkim barwników monoazowych, otrzymuje się na drodze reakcji soli nieorganicznej barwnika kationowego, jak chlorek, siarczan lub węglan, z azotynem rozpuszczalnym w wodzie, a szczególnie azotynem sodu, po czym wydziela się uzyskany azotyn barwnika i rozpuszcza go w kwasie organicznym lub w mieszaninie kwasów organicznych bądź w roztworze wodno-organicznym.

Proces otrzymywania azotynów barwników kationowych prowadzi się w środowisku wodnym w

temperaturze 0—60°C. Otrzymany azotyn barwnika, który łatwo krystalizuje i wypada z roztworu, wydziela się poprzez filtrację, suszy i rozdrabnia, a następnie drobno sproszkowany azotyn wprowadza się do kwasu organicznego. Najkorzystniej jest stosować niskocząsteczkowe nasycone lub nienasycone, kwasy monokarboksylowe, jak mrówkowy, octowy, propionowy albo akrylowy lub mieszaniny wyżej wymienionych kwasów organicznych bądź ich wodnych roztworów. Otrzymałą masę miesza się w temperaturze pokojowej, ewentualnie podwyższonej do około 50°C — aż do uzyskania jednorodnego roztworu, który oczyszcza się od nierozpuszczalnych części zawartych w azotynie barwnika poprzez filtrację klarującą, a następnie roztwór ten przez uzupełnienie dalszą ilością azotynu barwnika lub użytego rozpuszczalnika organicznego bądź mieszaniny rozpuszczalników organicznych nastawia się na żądane stężenie.

Celem polepszenia właściwości użytkowych wytworzonego roztworu barwnika często stosuje się dodawanie środków pomocniczych. Jako środki pomocnicze używane są takie rozpuszczalniki organiczne, jak alkohole wielowodorotlenowe — np. glikole, gliceryna, które wprowadza się bądź do kwasu organicznego lub mieszaniny kwasów organicznych lub ich wodnych roztworów, w których rozpuszcza się azotyn barwnika kationowego bądź do gotowych roztworów barwników.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się z dużą wydajnością trwałe stężone roztwory barwników kationowych o wysokiej czystości. Roztwory te w wielu przypadkach nadają się do bezpośredniego stosowania do kąpieli farbiarskiej bez dodatkowych operacji typu wstępnego podgrzewania i rozcieńczania.

Wynalazek ilustrują następujące przykłady, w których części oznaczają części wagowe, procenty — procenty wagowe, a stopnie temperatury podano w skali Celsjusza:

Przykład I. 200 Części barwnika o ogólnym wzorze 1, w którym A- oznacza resztę kwasu mineralnego, jak anion chlorkowy, siarczanowy, węglanowy, wprowadza się do 3000 części wody i miesza w temperaturze pokojowej — aż do uzyskania jednorodnego układu. Następnie do oziębionej do temperatury 10° masy wprowadza się porcjami 200 części azotynu sodu. Wytrącony osad azotynu barwnika odfiltruje się, suszy i rozdrabnia. 170 Części drobnosproszkowanego azotynu barwnika rozpuszcza się w temperaturze 54—50° w 340 częściach kwasu octowego, a następnie dodaje 340 części glikolu etylenowego. Otrzymany w ten sposób roztwór barwnika pozostawia się na 24 godziny w temperaturze pokojowej, a następnie sączy, uzyskując klarowny roztwór o ciemnoczerwonej barwie, zawierający około 20% substancji barwnej i trwały na warunki magazynowania w przedziale temperatur od -10 do +50°.

Przykład II. Barwnik o ogólnym wzorze 2, w którym A- oznacza resztę kwasu mineralnego, jak anion chlorkowy, siarczanowy, węglanowy, przeprowadza się w temperaturze pokojowej lub

podwyższonej do 60° w azotyn barwnika sposobem podanym w przykładzie I. 20 Części otrzymanego azotynu barwnika rozpuszcza się w mieszaninie 30 części lodowatego kwasu octowego, 10 części kwasu mrówkowego i 5 części wody a następnie do całości dodaje się 15 części wody i 20 części glikolu etylenowego. Uzyskany roztwór barwnika o ciemnoczerwonej barwie zawiera około 20% substancji barwnej.

Przykład III. 30 Części azotynu barwnika otrzymanego sposobem podanym w przykładzie II rozpuszcza się w 50 częściach kwasu octowego. Do uzyskanego roztworu barwnika dodaje się następnie 20 części glikolu etylenowego, otrzymując trwały stężony roztwór barwnika kationowego.

Zamiast kwasu octowego można użyć równoważnych ilości kwasu mrówkowego lub propionowego, ewentualnie mieszaniny wyżej wymienionych kwasów, a zamiast glikolu etylenowego można dodać równoważne ilości glikolu propylenowego, dwuetylenowego, gliceryny bądź ich mieszanin.

Przykład IV. 20 Części azotynu barwnika otrzymanego sposobem podanym w przykładzie II rozpuszcza się w 80 częściach kwasu akrylowego, otrzymując trwały stężony roztwór barwnika kationowego.

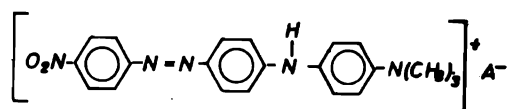
Przykład V. Barwnik o ogólnym wzorze 3, w którym A- oznacza resztę kwasu mineralnego, jak anion chlorkowy, siarczanowy, węglanowy, przeprowadza się w azotyn sposobem opisanym w przykładzie I. 15 Części drobnosproszkowanego azotynu barwnika rozpuszcza się w mieszaninie 65 części lodowatego kwasu octowego i 20 części glikolu etylenowego, otrzymując trwały stężony roztwór barwnika kationowego o barwie ciemno-żółtej.

Zastrzeżenia patentowe

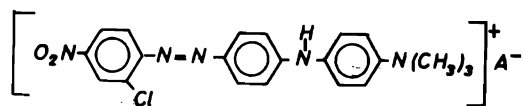
1. Sposób otrzymywania trwałych stężonych roztworów barwników kationowych w kwasach organicznych lub w mieszaninie różnych kwasów organicznych albo w mieszaninach organicznych lub wodno-organicznych **znamienny tym**, że wodny roztwór lub wodną zawiesinę soli nieorganicznej barwnika kationowego jak chlorek, siarczan, węglan poddaje się reakcji z azotynem rozpuszczalnym w wodzie, szczególnie azotynem sodu, a wydzielony azotyn barwnika rozpuszcza się w kwasie organicznym lub w mieszaninie różnych kwasów organicznych lub w mieszaninie organicznej lub wodno-organicznej zawierającej ewentualnie środki pomocnicze, takie jak alkohole wielowodorotlenowe a szczególnie glikol etylenowy.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako kwasy organiczne stosuje się niskocząsteczkowe nasycone lub nienasycone kwasy monokarboksylowe.

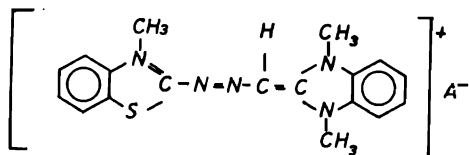
3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że środki pomocnicze takie, jak alkohole wielowodorotlenowe, a szczególnie glikol etylenowy, dodaje się do roztworu barwnika.



wzór 1



wzór 2



wzór 3