



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 14.07.1970 (P. 142 022)

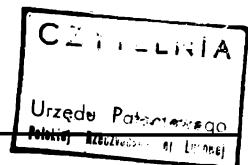
Pierwszeństwo: 18.07.1969 dla zastrz. 1, 3, 7
14.05.1970 dla zastrz. 2, 4-6
i 8 Szwajcaria

Zgłoszenie ogłoszono: 05.04.1973

Opis patentowy opublikowano: 25.02.1977

MKP C09b 67/00

Int. Cl.²
C09B 67/00



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Ciba-Geigy AG, Bazylea (Szwajcaria)

**Środek barwiący w postaci trwałych, stężonych roztworów
metalokompleksowych barwników azowych**

1

Przedmiotem wynalazku jest środek barwiący w postaci trwałych, stężonych roztworów metalokompleksowych barwników azowych.

Wiadomo że stosowanie środka barwiącego w postaci stężonych roztworów podstawowych barwnika umożliwia uniknięcie pewnych wad, które występują przy stosowaniu barwników w postaci drobno zmielonego proszku. Do wad tych należy na przykład pylenie, trudności podczas rozpuszczania i pieńnienia. Dalsze korzystne cechy środków barwiących o postaci stężonych roztworów to mała objętość i łatwość dozowania. W literaturze opisano szereg stężonych, odpornych na ciepło i mróz roztworów barwników, między innymi roztwory kompleksów 2:1 metali z barwnikami azowymi bez grup sulfonowych, jak również roztworów posiadających charakter soli związków dwuamin alifatycznych lub alkanoloamin z posiadającymi grupy sulfonowe barwnikami azowymi nie zawierającymi metalu.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że można również uzyskać stabilne, stężone roztwory kompleksów metali z barwnikami azowymi zawierającymi grupy sulfonowe.

Środek barwiący w postaci trwałych, stężonych roztworów metalokompleksowych barwników azowych według wynalazku zawiera 10—60%, korzystnie 10—40% wagowych, w przeliczeniu na całkowity ciężar środka barwiącego co najmniej jednego kompleksowo związanego, zawierającego grupy sulfonowe barwnika azowego w postaci jego soli meta-

2

licznej, w środowisku organicznego, przynajmniej częściowo mieszającego się z wodą rozpuszczalnika, ewentualnie wobec dodatku niejonowego, anionowego lub kationowego środka powierzchniowo czynnego i/lub ewentualnie wobec dodatku co najwyżej 5% wagowych rozpuszczalnika nie mieszającego się z wodą.

Przykładami mieszających się z wodą rozpuszczalników organicznych są: glikol etylenowy, glikol propylenowy, dwu- i trójetylenoglikol, 2-metylopentandiol-2,4, eter metylowy, etylowy lub butylowy, glikolu etylenowego, eter metylowy, etylowy lub butylowy glikolu dwuetylenowego, octan eteru monoetylowego glikolu dwuetylenowego, eter monobutylowy glikolu trójetylenowego, glikol dwupropylenowy, gliceryna, eter 1,3-dwumetylowy gliceryny, dwutioglikol, kwas mrówkowy, kwas octowy, kwas mlekowy, formamid, N, N-dwumetyloformamid, N, N-dwumetyloacetamid, N, N-dwumetylometoksyacetamid, N, N, N', N'-czterometylomocznik.

Oprócz powyższych jako rozpuszczalniki stosować można laktany i laktony lub związki zawierające ewentualnie grupę C=O obok grupy C=N, jak na przykład N-metylopirolidon, 1,5-dwumetylopirolidon, γ -butyrolakton, acetonitryl, β -hydroksypropionitryl, estry takie jak mleczan etylu, węglan etylenu, monoocetan dwuetylenoglikolu, maślan etoksylu, ketony i hydroksyketony, jak na przykład keton metyloetylowy, alkohol dwuace-

tonowy, acetoniloaceton, monoalkohole, takie jak alkohol izopropylowy, 2-hydroksy metyloteterohydropirany, alkohol czterowodonofurfurylowy, glicerynoformal, związki siarki takie, jak sulfolan (czterometylenosulfon, czterohydrotiofeno-S-dwutlenek) lub sulfolen (2,3- lub 2,5-dwuhydrotiofeno-S-dwutlenek) i ich α i β podstawione pochodne, szczególnie alkilowe lub hydroksyalkilowe, dwumetylosulfotlenek, związki fosforowe jak na przykład trójamid kwasu sześciometylofosforowego, dwu- (dwumetyloamido) metanofosforan, proste związki heterocykliczne, jak na przykład czterowodonofuran, pirydyna, dioksan, glikoloformal (1,3-dioksalan) różne ciała stałe, takie jak kaprolaktam, trójmetylooctan, amid kwasu mlekowego lub czterohydroksymetylometan (pentaerytryt).

Zgodnie z wynalazkiem metalokompleksowe barwniki azowe zawierające grupy sulfonowe stosuje się w postaci ich soli metalicznych, na przykład w postaci ich soli sodowych, potasowych lub magnezowych. Do stosowania nadają się na przykład kompleksy 1:1 niklu, 1:1 miedzi lub chromu, 1:2 kobaltu, a szczególnie 1:2 chromu, korzystnie z barwnikami monoazowymi, lecz również z barwnikami dwu- i poliazowymi. W przypadku kompleksów 1:2 obie cząsteczki barwnika mogą być takie same lub różne. Każda cząsteczka barwnika azowego zawierać powinna co najmniej i korzystnie tylko jedną grupę sulfonową. Szczególnie wartościowe są barwniki o-karboksy-o'-hydroksy- i o, o'-dwuhydroksyazowe typu naftalenoazonoftalenu, benzenoazonaftalenu, benzenoazochininy, amidu kwasu benzenoazooctowego z podstawnikami, korzystnie grupami nitrowymi lub chlorowcami.

Takimi metalokompleksowymi barwnikami są np. czarno zabarwiony mieszany kompleks chromowy barwnika o wzorze 1 (C. I. 15711), brązowo zabarwiony kompleks chromowy 1:2 z barwników o wzorach 1 i 2, oliwkowozielono zabarwiony kompleks chromowy 1:2 z barwników o wzorach 3 i 1, niebiesko zabarwiony kompleks chromowy 1:2 z barwników o wzorach 4 i 5, brązowo zabarwiony kompleks chromowy 1:2 z barwników o wzorach 6 i 2, brązowo zabarwiony kompleks chromowy 1:2 z barwników o wzorach 7 i 8, kompleks chromowy 1:2 wytworzony z 1 mola barwnika monoazowego otrzymanego przez sprzęgnięcie zdwuazowanego 1-hydroksy-2-amino-4-chlorobenzenu i 2-hydroksynaftalenu, i z 1 mola barwnika disazowego, otrzymanego przez sprzęgnięcie zdwuazowanego kwasu 1-amino-2-hydroksy-4-feniloazonaftalenosulfonowego-6 i 1-fenilo-3-metylopirazolonu-5, albo kompleks chromowy 1:2 wytworzony z 1 mola barwnika monoazowego, otrzymanego przez sprzęgnięcie zdwuazowanego kwasu 1-hydroksy-2-amino-6-nitrobenzenosulfonowego-4 i 1-fenilo-3-metylopirazolonu-5, i z 1 mola barwnika disazowego, otrzymanego przez sprzęgnięcie zdwuazowanego 3-amino-4-hydroksyazobenzenu i 1-fenilo-3-metylopirazolonu-5.

Barwniki te można stosować w postaci mieszanin z barwnikami typu podobnego lub innego, na przykład z barwnikami azowymi nie tworzącymi kompleksów z metalami. Szczególnie interesujące są kompleksy o stosunkowo wysokim ciężarze czą-

steckowym. Do tej grupy należą kompleksy 1:1 barwników azowych szeregu naftalenoazonaftalenu z miedzią, a zwłaszcza chromem, mieszane kompleksy 1:2 kobaltu a szczególnie chromu z barwnikami azowymi poprzednio wskazanych typów, jak również kompleksy barwników azowych i azometynowych, w których jedna z obu cząsteczek barwnika jest barwnikiem dwuazometynowym lub azoazometynowym.

Składniki środka barwiącego można mieszać w temperaturze pokojowej lub podwyższonej. Niekiedy celowe jest dodanie niewielkich ilości niejonowego środka powierzchniowo czynnego. Roztwory barwnika mogą również zawierać wodę, lecz w ilościach nie przekraczających 10—20%.

Wprowadza się także niekiedy dodatek substancji zapobiegających pleśnieniu i pienieniu. Dodatek niewielkich ilości mocznika, tiomocznika, pentaerytrytu itp. zapobiega na przykład niepożądaną krystalizacji. W razie potrzeby można stosować również dyspersatory, które rozpuszczają się w rozpuszczalnikach lub mieszaniu rozpuszczalników, tworzącej roztwór. Preparaty nie powinny natomiast zawierać zagęstników. Korzystne jest dobieranie składników w takich ilościach, aby stężenie barwnika wyniosło 10—60 lub 10—40% wagowych.

Z reguły zawartość barwnika wynosi co najmniej 15, a korzystnie co najwyżej 20% wagowych. Po rozcieńczeniu wodą, środek według wynalazku powinien wskazywać korzystnie odczyn od słabo alkalicznego do słabo kwaśnego.

Pomimo dużego stężenia barwnika środek barwiący według wynalazku wykazuje charakter roztworów właściwych lub koloidalnych i pozostaje ciekły nawet przy pewnym przesyceniu, również w temperaturze poniżej 0°C.

Podczas długiego nawet składowania nie obserwuje się wykrystalizowania lub rozkładu barwnika. Zaskakujący jest fakt, że metalokompleksy barwników, pomimo obecności bardzo silnie hydrofilowych grup sulfonowych rozpuszczają się i dają się zateżać w rozpuszczalnikach organicznych, a stężone roztwory prawdziwe lub koloidalne pozostają niezmienione przy dłuższym nawet składowaniu bez dodatku środków tioksotropowych.

Zaletą tego sposobu sporządzania roztworów jest również to, że nie jest konieczne odsalanie barwnika, ponieważ sole nieorganiczne w rozpuszczalnikach organicznych nie rozpuszczają się lub rozpuszczają się słabo i mogą być usunięte przez filtrowanie lub wirowanie. Temperaturę i czas rozpuszczania dobiera się doświadczalnie dla danego barwnika i rozpuszczalnika (mieszaniny rozpuszczalników).

Środek barwiący według wynalazku miesza się w każdym stosunku z wodą, a częściowo z odpowiednimi rozpuszczalnikami organicznymi i daje się łatwo dozować objętościowo. Wprowadzaniu tych roztworów do kąpiei farbiarskiej nie towarzyszy zbrylanie barwnika, nawet jeżeli czynność tę wykonuje się w temperaturze pokojowej. Natomiast w przypadku stosowania barwników w postaci proszku w celu całkowitego rozpuszczenia lub rozproszenia barwnika konieczne jest często

wstępne przygotowanie w podwyższonej temperaturze roztworu stężonego.

Srodki według wynalazku nadają się szczególnie do sporządzania kąpieli do barwienia papieru i włókien tekstylnych, przede wszystkim włókien zawierających azot, takich jak na przykład syntetyczne włókna poliamidowe przy użyciu znanych metod stosowanych do barwienia barwnikami kwasowymi. Nadają się one również do produkcji atramentów, atramentów do rejestratorów, tuszu do stempli i taśm maszyn do pisania itp.

W poniżej podanych przykładach, o ile nie zaznaczono inaczej, części i procenty oznaczają części i procenty wagowe, a temperaturę wyrażono w stopniach Celsjusza.

Przykład I. 60 części barwnika C.I.15711 wprowadza się w temperaturze 50—60°C do mieszaniny 30 części dwumetyloformamidu, 20 części alkoholu dwuacetonowego i 90 części glikolu dwuetylenowego. W tej temperaturze roztwór utrzymuje się w ciągu 2 godzin, a następnie miesza się w ciągu 3 godzin w temperaturze pokojowej. Po odwirowaniu części nierozpuszczonych uzyskuje się trwały roztwór barwnika.

Przykład II. 35 części oliwkowozielonego kompleksu chromowego 1:2 z barwników o wzorach 3 i 1 mieszając wprowadza się w temperaturze 50—60° do mieszaniny 25 części dwumetyloformamidu, 20 części alkoholu dwuacetonowego, 10 części trójamidu kwasu sześciometylofosforowego i 10 części glikolu dwuetylenowego. Mieszanie kontynuuje się w temperaturze 50—60° w ciągu 2 godzin, następnie wyłącza się ogrzewanie i miesza roztwór w ciągu dalszych 3 godzin. Po odwirowaniu substancji nie rozpuszczonych otrzymuje się 81 części stabilnego roztworu.

Przykład III. 30 części barwnika C.I.15711 wprowadza się w temperaturze 60° do mieszaniny 15 części dwumetyloformamidu, 10 części alkoholu dwuetylenowego, dobrze mieszając. Mieszanie kontynuuje się w tej samej temperaturze w ciągu 2 godzin a następnie w ciągu 3 godzin po wyłączeniu ogrzewania. Po odwirowaniu części nierozpuszczonych otrzymuje się 82 części roztworu o stosunkowo wysokiej lepkości, który nie wykazuje tendencji do krystalizacji przy długotrwałym nawet składowaniu.

Przykład IV. Roztwór barwnika C.I.15711 wykazujący właściwości podobne do omówionych w przykładzie III, uzyskuje się stosując mieszaninę 15 części dwumetyloformamidu, 10 części alkoholu dwuacetonowego, 10 części dwumetylosulfotlenku i 35 części glikolu dwuetylenowego.

Przykład V. Trwały roztwór barwnika C.I. 15711 otrzymuje się analogicznie jak w przykładzie IV, stosując mieszaninę 15 części dwumetyloformamidu, 10 części alkoholu dwuacetonowego, 22,5 części eteru dwuetylenoglikolomonobutyłowego i 22,5 części glikolu dwuetylenowego.

Przykład VI. 30 części oliwkowozielonego kompleksu chromowego 1:2 z barwników o wzorach 3 i 1 mieszając dodaje się w temperaturze 50—60° do mieszaniny 20 części dwumetyloformamidu, 20 części alkoholu dwuacetonowego, 12 części eteru dwuetylenoglikolomonooetyłowego i 18 częś-

ci glikolu dwuetylenowego. Mieszanie kontynuuje się w ciągu 2 godzin w podwyższonej temperaturze w ciągu dalszych 3 godzin po wyłączeniu ogrzewania. Części nierozpuszczone odwirowuje się otrzymując 88 części bardzo trwałego roztworu.

Przykład VII. 50 części kompleksu chromowego 1:2 wytworzonego z 1 mola barwnika monooazowego, który otrzymano przez sprzęgnięcie zdwuazowanego 1-hydroksy-2-amino-4-chlorobenzenu i 2-hydroksynaftalenu, i z 1 mola barwnika disazowego, który otrzymano przez sprzęgnięcie zdwuazowanego kwasu 1-amino-2-hydroksy-4-fenylazonaftalenosulfonowego-6 i 1-fenyl-3-metylopirazonu-5, mieszając dodaje się w temperaturze 50—60° do mieszaniny 15 części glikolu dwuetylenowego, 10 części eteru dwuetylenoglikolomonooetyłowego, 5 części dwumetyloacetamidu i 20 części dwumetyloformamidu. W powyższej temperaturze kontynuuje się mieszanie w ciągu 2 godzin, a następnie, po wyłączeniu ogrzewania w ciągu dalszych 3 godzin. Po odwirowaniu substancji nierozpuszczonych otrzymuje się 46 części trwałego roztworu barwnika.

Przykład VIII. 45 części kompleksu chromowego 1:2 wytworzonego z 1 mola barwnika monooazowego, który otrzymano przez sprzęgnięcie zdwuazowanego kwasu 1-hydroksy-2-amino-6-nitrobenzenosulfonowego-4 i 1-fenyl-3-metylopirazonu-5, i z 1 mola barwnika disazowego, który otrzymano przez sprzęgnięcie zdwuazowanego 3-amino-4-hydroksyazobenzenu i 1-fenyl-3-metylopirazonu-5, mieszając dodaje się w temperaturze 50—60° do mieszaniny 10 części glikolu dwuetylenowego, 10 części eteru dwuetylenoglikolomonooetyłowego, 50 części dwumetyloacetamidu i 30 części dwumetyloformamidu.

Mieszanie kontynuuje się w ciągu 2 godzin w podwyższonej temperaturze, a następnie, po wyłączeniu ogrzewania w ciągu dalszych 3 godzin. Substancje nierozpuszczone odwirowuje się otrzymując 75 części trwałego roztworu barwnika.

Przykład IX. Do mieszaniny 21 części dwumetyloformamidu, 15 części alkoholu dwuacetonowego i 64 części glikolu dwuetylenowego dodaje się mieszając w temperaturze 50—60° kolejno 4,5 części dyspergatora na osnovie kwasu dwunaftylometanodwusulfonowego, 0,7 części 45% wodnego alkalicznego roztworu preparatu na osnovie tróchlorofenolu zabezpieczającego przed pleśnią i 42 części barwnika C.I.15711. Mieszanie kontynuuje się w ciągu 2 godzin w temperaturze 50—60°, następnie wyłącza się ogrzewanie i miesza w ciągu dalszych 3 godzin. Substancje nierozpuszczone odwirowuje się otrzymując 130 części trwałego roztworu o stosunkowo wysokiej lepkości.

Przykład X. 46 części brązowego kompleksu chromowego 1:2 z barwników o wzorach 1 i 2 mieszając wprowadza się w temperaturze 50—60° do mieszaniny rozpuszczalnikowej, składającej się z 19 części alkoholu czterowodorofurfuryłowego, 81 części glikolu dwuetylenowego i 38 części alkoholu dwuacetonowego, mieszaninę miesza się w tej temperaturze w ciągu 2 godzin, następnie wyłącza się ogrzewanie i nadal miesza się w ciągu 3 godzin. Nierozpuszczone substancje oddziela się dro-

gą odwirowania. Otrzymuje się 165 części roztworu, który jest trwały w temperaturze od -10 do $+60^{\circ}$ w ciągu dłuższego okresu czasu.

Przykład XI. Jeśli stosowaną w przykładzie X ilość glikolu dwuetylenowego zastąpi się przez glikol etylenowy, to otrzymuje się roztwór barwnika o podobnych właściwościach.

Przykład XII. Analogicznie jak w przykładzie X rozpuszcza się 70 części identycznego barwnika w mieszaninie 30 części alkoholu czterowodorofurfurylowego i 180 części glikolu dwuetylenowego. Otrzymuje się 257 części trwałego roztworu.

Przykład XIII. Jeśli stosowaną w przykładzie XII mieszaninę rozpuszczalnikową zastąpi się mieszaniną 30 części alkoholu czterowodorofurfurylowego, 56 części alkoholu dwuacetonowego, 62 części glikolu etylenowego i 62 części glikolu dwuetylenowego, to otrzymuje się 255 części trwałego roztworu.

Przykład XIV. Jeśli stosowany w przykładzie X glikol dwuetylenowy zastąpi się przez glikol trójetylenowy lub przez glikol 1,2-propylenowy, to otrzymuje się bardzo trwałe roztwory.

Przykład XV. 50 części barwnika, omówionego w przykładzie X, analogicznie rozpuszcza się w mieszaninie 21 części alkoholu czterowodorofurfurylowego, 45 części alkoholu dwuacetonowego i 84 części glikolu dwuetylenowego i otrzymuje się 186 części trwałego roztworu barwnika.

Przykład XVI. Jeśli zamiast mieszaniny rozpuszczalnikowej, podanej w przykładzie XV stosuje się mieszaninę, składającą się z 29 części alkoholu czterowodorofurfurylowego, 62 części alkoholu β -etoksyetylenowego, 58 części glikolu dwuetylenowego, w której rozpuszcza się 69 części barwnika, to po oddzieleniu substancji nierozpuszczalnych otrzymuje się 251 części roztworu barwnika.

Przykład XVII. 69 części omówionego w przykładzie X barwnika analogicznie jak tamże rozpuszcza się w 93 częściach alkoholu dwuacetonowego i 114 częściach glikolu dwuetylenowego. Po oddzieleniu nierozpuszczonych cząstek otrzymuje się 247 części trwałej, rzadkiej pasty barwnika.

Przykład XVIII. 69 części barwnika, stosowanego w przykładzie X, rozpuszcza się w 93 częściach alkoholu β -etoksyetylenowego, i 114 częściach glikolu etylenowego.

Po oddzieleniu nierozpuszczonych cząstek na drodze odwirowania, otrzymuje się 247 części trwałego, rzadkiego roztworu barwnika.

Przykład XIX. 105 części oliwkowozielonego kompleksu chromowego 1:2 z barwników o wzorach 3 i 1 mieszając wprowadza się w temperaturze $50-60^{\circ}$ do mieszaniny rozpuszczalnikowej, składającej się z 56 części alkoholu czterowodorofurfurylowego, 54 części alkoholu dwuacetonowego, 33 części monoeteru etylowego glikolu dwuetylenowego i 50 części glikolu dwuetylenowego, razem z 1,8 części 45% wodnoalkalicznego roztworu środka na podstawie tróchlorofenolu zabezpieczającego przed pleśnią, całość miesza się w ciągu 2 godzin w tej temperaturze, następnie ogrzewanie wyłącza się i miesza nadal w ciągu 3 godzin. Nierozpuszczone cząstki oddziela się na drodze odwirowania.

Otrzymuje się 248 części rzadkiej, bardzo trwałej pasty.

Przykład XX. Jeśli ilość monoeteru etylowego glikolu dwuetylenowego w przykładzie XIX, zastąpi się odpowiednio glikolem dwuetylenowym, to otrzymuje się 249 części rzadkiej pasty z prawie jednakowymi właściwościami.

Przykład XXI. Jeśli stosowaną w przykładzie XIX mieszaninę rozpuszczalnikową zastąpi się przez 56 części alkoholu czterowodorofurfurylowego i 137 części glikolu dwuetylenowego, to otrzymuje się 251 części bardzo trwałej i dość rzadkiej pasty.

Przykład XXII. Jeśli zawartość glikolu dwuetylenowego stosowaną w przykładzie XX zastąpi się glikolem etylenowym, to otrzymuje się 251 części rzadkiego, trwałego roztworu.

Przykład XXIII. Jeśli stosowaną w przykładzie XIX mieszaninę rozpuszczalnikową zastąpi się 49 częściami alkoholu czterowodorofurfurylowego, 73 części glikolu etylenowego i 73 części glikolu dwuetylenowego, to otrzymuje się 252 części trwałej, rzadkiej pasty.

Przykład XXIV. 129 części niebieskiego kompleksu chromowego 1:2 z barwników o wzorach 4 i 5 miesza się analogicznie jak w przykładzie XIX, z mieszaniną 27 części alkoholu czterowodorofurfurylowego, 54 części alkoholu dwuacetonowego i 90 części glikolu dwuetylenowego. Otrzymuje się 266 części płynnej pasty, trwałej podczas długiego składowania.

Przykład XXV. 168 części barwnika, stosowanego w przykładzie XXIV, rozpuszcza się, analogicznie jak w przykładzie XIX, w mieszaninie 47 części glikolu dwuetylenowego i 143 części glikolu etylenowego, łącznie z 2 częściami 45% wodno-alkalicznego roztworu środka na podstawie tróchlorofenolu zabezpieczającego przed pleśnią. Otrzymuje się 366 części łatwo lejącej cieczy, wykazującej długoterminową trwałość podczas składowania. Ciecz tę można rozcieńczyć ilością 10% wody, nie powodując utraty jej wyjątkowo dobrej trwałości podczas składowania.

Przykład XXVI. 84 części brązowego kompleksu chromowego 1:2 z barwników o wzorach 6 i 2 rozpuszcza się, analogicznie jak w przykładzie XIX, w mieszaninie 30 części alkoholu czterowodorofurfurylowego, 60 części alkoholu dwuacetonowego i 111 części glikolu dwuetylenowego. Po oddzieleniu nierozpuszczonych substancji otrzymuje się 220 części rzadkiej, trwałej pasty.

Przykład XXVII. Jeśli zamiast mieszaniny rozpuszczalnikowej, podanej w przykładzie XXVI stosuje się mieszaninę 30 części alkoholu czterowodorofurfurylowego, 30 części sulfotilenku dwumetylowego, 30 części alkoholu dwuacetonowego i 111 części alkoholu dwuetylenowego, otrzymuje się pastę o podobnych właściwościach.

Przykład XXVIII. 105 części czarnego kompleksu chromowego (C.I.15711) z barwnika o wzorze 1, mieszając wprowadza się w $50-60^{\circ}\text{C}$ do mieszaniny 40 części alkoholu czterowodorofurfurylowego, 29 części alkoholu dwuacetonowego, 124 części glikolu dwuetylenowego i 1,8 części 45% wodno-alkalicznego roztworu środka na podstawie

trójchlorofenolu zabezpieczającego przed pleśnią, i miesza się w tej temperaturze w ciągu 2 godzin. Po wyłączeniu ogrzewania całość miesza się nadal w ciągu 3 godzin a następnie oddziela się substancje nierozpuszczone na drodze odwirowania. Otrzymuje się 268 części dość gęstej lecz łatwo lejącej pasty, która wykazuje znakomitą trwałość podczas składowania (w temperaturze od -20° do $+60^{\circ}\text{C}$).

Przykład XXIX. Jeśli w przykładzie XXVIII zastąpi się glikol dwuetylenowy przez glikol etylenowy, to otrzymuje się 282 części pasty o podobnych właściwościach. Pasta ta zachowuje swoją znakomitą trwałość podczas składowania nawet po rozcieńczeniu ilością 10% wody.

Przykład XXX. 140 części barwnika, stosowanego w przykładzie XXVIII, rozpuszcza się analogicznie w mieszaninie 54 części alkoholu czterowodorofurfurylowego, 204 części glikolu etylenowego i 2 części wspomnianego środka, zabezpieczającego przed pleśnią. Otrzymuje się 378 części dość rzadkiej pasty bardzo trwałej podczas składowania.

Również i tę pastę można rozcieńczyć ilością 10% wody, nie obniżając jej trwałości podczas składowania.

Przykład XXXI. Jeśli w przykładzie XXX glikol etylenowy zastąpi się glikolem dwuetylenowym, to otrzymuje się 384 części dość gęstej, ale łatwo lejącej pasty, która swą znakomitą trwałość podczas składowania utrzymuje nawet po rozcieńczeniu ilością 10% wody, wykazując przy tym znacznie niższą lepkość.

Przykład XXXII. Jeśli stosowaną w przykładzie XXX mieszaninę rozpuszczalnikową zastąpi się mieszaniną 54 części alkoholu czterowodorofurfurylowego, 51 części glikolu dwuetylenowego i 153 części glikolu etylenowego, to otrzymuje się dość rzadką pastę trwałą podczas składowania, dającą się rozcieńczyć ilością 10% wody bez obniżenia swoich znakomych właściwości.

Przykład XXXIII. 50 części brązowego kompleksu chromowego 1:2 z barwników o wzorach 7 i 8 rozpuszcza się w znany sposób w mieszaninie rozpuszczalnikowej, składającej się z 29 części glikolu dwuetylenowego, 14 części alkoholu dwuacetonowego i 7 części dwumetyloformamidu.

Otrzymuje się 77 części trwałego roztworu.

Przykład XXXIV. Mieszaninę 47 części czarnego kompleksu chromowego, omówionego w przykładzie XXVIII, 15 części niebieskiego barwnika o wzorze 9, 81 części żółtego kompleksu kobaltowego 2:1 barwnika o wzorze 10 oraz 53 części pomarańczowego kompleksu chromowego 2:1 barwnika o wzorze 11 rozpuszcza się w znany sposób w mieszaninie rozpuszczalnikowej, składającej się z 49 części alkoholu czterowodorofurfurylowego, 28 części alkoholu dwuacetonowego i 127 części glikolu dwuetylenowego.

Otrzymuje się 350 części cieczy bardzo trwałej podczas składowania.

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek barwiący w postaci trwałych, stężonych roztworów metalokompleksowych barwników

azowych, korzystnie 1:1-niklowych, zwłaszcza 1:1-miedziowych lub 1:1-chromowych, a szczególnie 1:2-kobaltowych lub 1:2-chromowych kompleksów barwników o-karboksy-o'-hydroksyazowych lub 0,0'-dwuhydroksyazowych, **znamienny tym**, że zawiera 10—60%, korzystnie 10—40% wagowych, w przeliczeniu na całkowity ciężar środka barwiącego, co najmniej jednego kompleksowo związane-go, zawierającego grupy sulfonowe barwnika azowego w postaci jego soli metalicznej, w środowisku organicznego przynajmniej częściowo miesza-jącego się z wodą rozpuszczalnika, składającego się z dwu- lub trójwodorotlenowych niskocząsteczkowych alkoholi lub ich eterów, korzystnie takich, jak glikol etylenowy, glikol dwuetylenowy, glikol trój-etylenowy, gliceryna, tioglikol dwuetylenowy, albo rozpuszczalnych w wodzie alifatycznych kwasów karboksylowych lub amidów kwasów karboksylo-wych, korzystnie takich, jak formamid, N, N-dwu-metyloformamid, kwas mrówkowy, kwas octowy lodowaty lub kwas propionowy, albo laktamów, laktonów lub ewentualnie zawierających grupy hydroksylowe nitryli, estrów, ketonów lub eterów, alkoholu dwuacetonowego, alkoholu czterowodoro-furfurylowego, sulfotlenku dwumetylowego, sulfo-lanu, sulfolenu, sześciometylotrójamidu kwasu fosforowego lub N-metylopirolidonów albo w środo-wisku mieszanin takich rozpuszczalników, ewentu-alnie wobec dodatku niejonowego, anionowego lub kationowego środka powierzchniowo czynnego.

2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera środowisko rozpuszczalnikowe o tempera-turze wrzenia powyżej 80°C .

3. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako metalokompleksowy barwnik azowy zawiera 1:2-chromowy kompleks barwników monoazowych, z których jeden wykazuje tylko jedną grupę sul-fonową a oba zawierają po co najmniej jednej gru-pie nitrowej i/lub atomie chlorowca.

4. Środek barwiący w postaci trwałych, stężo-nych roztworów metalokompleksowych barwników azowych, korzystnie 1:1-niklowych, zwłaszcza 1:1-miedziowych lub 1:1-chromowych, a szczególnie 1:2-kobaltowych lub 1:2-chromowych komplek-sów barwników o-karboksy-o'-hydroksyazowych lub 0,0'-dwuhydroksyazowych, **znamienny tym**, że zawiera 10—60%, korzystnie 10—40% wagowych, w przeliczeniu na całkowity ciężar środka barwiące-go, co najmniej jednego kompleksowo związanego, zawierającego grupy sulfonowe barwnika azowego w postaci jego soli metalicznej, w środowisku or-ganicznego, przynajmniej częściowo miesza-jącego się z wodą rozpuszczalnika, składającego się z dwu-lub trójwodorotlenowych niskocząsteczkowych al-kooholi lub ich eterów, korzystnie takich, jak glikol etylenowy, glikol dwuetylenowy, glikol trójetyle-nowy, gliceryna, tioglikol dwuetylenowy, albo roz-puszczalnych w wodzie, ciekłych, niskocząsteczko-wych alifatycznych kwasów karboksylowych lub amidów kwasów karboksylowych, korzystnie takich, jak formamid, N, N-dwumetyloformamid, kwas mrówkowy, kwas octowy lodowaty lub kwas pro-pionowy, albo laktamów, laktonów, lub ewentual-

trójchlorofenolu zabezpieczającego przed pleśnią, i miesza się w tej temperaturze w ciągu 2 godzin. Po wyłączeniu ogrzewania całość miesza się nadal w ciągu 3 godzin a następnie oddziela się substancje nierozpuszczone na drodze odwirowania. Otrzymuje się 268 części dość gęstej lecz łatwo lejącej pasty, która wykazuje znakomitą trwałość podczas składowania (w temperaturze od -20° do $+60^{\circ}\text{C}$).

Przykład XXIX. Jeśli w przykładzie XXVIII zastąpi się glikol dwuetylenowy przez glikol etylenowy, to otrzymuje się 282 części pasty o podobnych właściwościach. Pasta ta zachowuje swoją znakomitą trwałość podczas składowania nawet po rozcieńczeniu ilością 10% wody.

Przykład XXX. 140 części barwnika, stosowanego w przykładzie XXVIII, rozpuszcza się analogicznie w mieszaninie 54 części alkoholu czterowodorofurfurylowego, 204 części glikolu etylenowego i 2 części wspomnianego środka, zabezpieczającego przed pleśnią. Otrzymuje się 378 części dość rzadkiej pasty bardzo trwałej podczas składowania.

Również i tę pastę można rozcieńczyć ilością 10% wody, nie obniżając jej trwałości podczas składowania.

Przykład XXXI. Jeśli w przykładzie XXX glikol etylenowy zastąpi się glikolem dwuetylenowym, to otrzymuje się 384 części dość gęstej, ale łatwo lejącej pasty, która swą znakomitą trwałość podczas składowania utrzymuje nawet po rozcieńczeniu ilością 10% wody, wykazując przy tym znacznie niższą lepkość.

Przykład XXXII. Jeśli stosowaną w przykładzie XXX mieszaninę rozpuszczalnikową zastąpi się mieszaniną 54 części alkoholu czterowodorofurfurylowego, 51 części glikolu dwuetylenowego i 153 części glikolu etylenowego, to otrzymuje się dość rzadką pastę trwałą podczas składowania, dającą się rozcieńczyć ilością 10% wody bez obniżenia swoich znakomych właściwości.

Przykład XXXIII. 50 części brązowego kompleksu chromowego 1:2 z barwników o wzorach 7 i 8 rozpuszcza się w znany sposób w mieszaninie rozpuszczalnikowej, składającej się z 29 części glikolu dwuetylenowego, 14 części alkoholu dwuacetonowego i 7 części dwumetyloformamidu.

Otrzymuje się 77 części trwałego roztworu.

Przykład XXXIV. Mieszaninę 47 części czarnego kompleksu chromowego, omówionego w przykładzie XXVIII, 15 części niebieskiego barwnika o wzorze 9, 81 części żółtego kompleksu kobaltowego 2:1 barwnika o wzorze 10 oraz 53 części pomarańczowego kompleksu chromowego 2:1 barwnika o wzorze 11 rozpuszcza się w znany sposób w mieszaninie rozpuszczalnikowej, składającej się z 49 części alkoholu czterowodorofurfurylowego, 28 części alkoholu dwuacetonowego i 127 części glikolu dwuetylenowego.

Otrzymuje się 350 części cieczy bardzo trwałej podczas składowania.

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek barwiący w postaci trwałych, stężonych roztworów metalokompleksowych barwników

azowych, korzystnie 1:1-niklowych, zwłaszcza 1:1-miedziowych lub 1:1-chromowych, a szczególnie 1:2-kobaltowych lub 1:2-chromowych kompleksów barwników o-karboksy-o'-hydroksyazowych lub 0,0'-dwuhydroksyazowych, **znamienny tym**, że zawiera 10—60%, korzystnie 10—40% wagowych, w przeliczeniu na całkowity ciężar środka barwiącego, co najmniej jednego kompleksowo związanego, zawierającego grupy sulfonowe barwnika azowego w postaci jego soli metalicznej, w środowisku organicznego przynajmniej częściowo mieszającego się z wodą rozpuszczalnika, składającego się z dwu- lub trójwodorotlenowych niskocząsteczkowych alkoholi lub ich eterów, korzystnie takich, jak glikol etylenowy, glikol dwuetylenowy, glikol trójetylenowy, gliceryna, tioglikol dwuetylenowy, albo rozpuszczalnych w wodzie alifatycznych kwasów karboksylowych lub amidów kwasów karboksylowych, korzystnie takich, jak formamid, N, N-dwumetyloformamid, kwas mrówkowy, kwas octowy lodowaty lub kwas propionowy, albo laktamów, laktonów lub ewentualnie zawierających grupy hydroksylowe nitryli, estrów, ketonów lub eterów, alkoholu dwuacetonowego, alkoholu czterowodorofurfurylowego, sulfotlenku dwumetylowego, sulfolanu, sulfolenu, sześciometylotrójamidu kwasu fosforowego lub N-metylopirolidonów albo w środowisku mieszanin takich rozpuszczalników, ewentualnie wobec dodatku niejonowego, anionowego lub kationowego środka powierzchniowo czynnego.

2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera środowisko rozpuszczalnikowe o temperaturze wrzenia powyżej 80°C .

3. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako metalokompleksowy barwnik azowy zawiera 1:2-chromowy kompleks barwników monoazowych, z których jeden wykazuje tylko jedną grupę sulfonową a oba zawierają po co najmniej jednej grupie nitrowej i/lub atomie chlorowca.

4. Środek barwiący w postaci trwałych, stężonych roztworów metalokompleksowych barwników azowych, korzystnie 1:1-niklowych, zwłaszcza 1:1-miedziowych lub 1:1-chromowych, a szczególnie 1:2-kobaltowych lub 1:2-chromowych kompleksów barwników o-karboksy-o'-hydroksyazowych lub 0,0'-dwuhydroksyazowych, **znamienny tym**, że zawiera 10—60%, korzystnie 10—40% wagowych, w przeliczeniu na całkowity ciężar środka barwiącego, co najmniej jednego kompleksowo związanego, zawierającego grupy sulfonowe barwnika azowego w postaci jego soli metalicznej, w środowisku organicznego, przynajmniej częściowo mieszającego się z wodą rozpuszczalnika, składającego się z dwu- lub trójwodorotlenowych niskocząsteczkowych alkoholi lub ich eterów, korzystnie takich, jak glikol etylenowy, glikol dwuetylenowy, glikol trójetylenowy, gliceryna, tioglikol dwuetylenowy, albo rozpuszczalnych w wodzie, ciekłych, niskocząsteczkowych alifatycznych kwasów karboksylowych lub amidów kwasów karboksylowych, korzystnie takich, jak formamid, N, N-dwumetyloformamid, kwas mrówkowy, kwas octowy lodowaty lub kwas propionowy, albo laktamów, laktonów, lub ewentual-

11

nie zawierających grupy hydroksylowe nitryli, estrów, ketonów lub eterów, alkoholu dwuacetonowego, alkoholu czterowodorofurfurylowego, sulfotlenku dwumetylowego, sulfolanu, sulfolenu, sześciometylotrójamidu kwasu fosforowego lub N-metylopirolidonów albo w środowisku mieszanin takich rozpuszczalników, ewentualnie wobec dodatku niejonowego, anionowego lub kationowego środka powierzchniowo czynnego, oraz co najwyżej 5% wagowych rozpuszczalnika nie mieszającego się z wodą.

5. Środek według zastrz. 4, **znamienny tym**, że jako metalokompleksowy barwnik azowy zawiera 1:1-miedziowy lub zwłaszcza 1:1-chromowy kompleks barwników azowych szeregu naftalenoazonaftalenowego, albo mieszany kompleks 1:2-kobaltowy lub zwłaszcza mieszany kompleks 1:2-chromowy barwników azowych szeregu naftalenoazo-

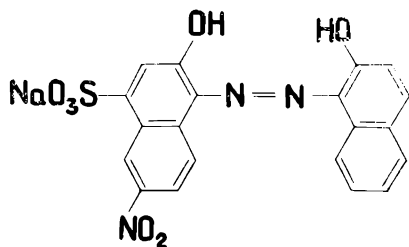
12

naftalenu, benzenoazonaftalenu, benzenoazopirazolanu lub benzenoazoacetamidu.

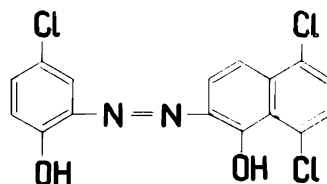
6. Środek według zastrz. 4, **znamienny tym**, że jako metalokompleksowy barwnik azowy zawiera 1:2-kobaltowy lub zwłaszcza 1:2-chromowy kompleks barwników azowych lub azometynowych, w których jedna z obu cząstek barwnika stanowi barwnik disazoazometynowy lub azoazometynowy.

10 7. Środek według zastrz. 4, **znamienny tym**, że jako metalokompleksowy barwnik azowy zawiera 1:2-chromowy kompleks barwników 0,0'-dihydroksymonoazowych szeregu naftalenoazonaftalenu, benzenoazonaftalenu, benzenoazopirazolanu lub benzenoazoacetamidu.

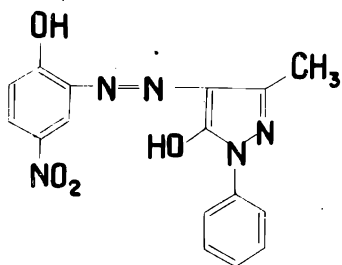
15 8. Środek według zastrz. 4, **znamienny tym**, że zawiera co najmniej 15%, a korzystnie 20% wagowych, metalokompleksowego barwnika azowego.



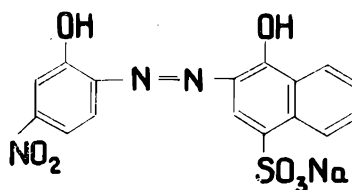
Wzór 1



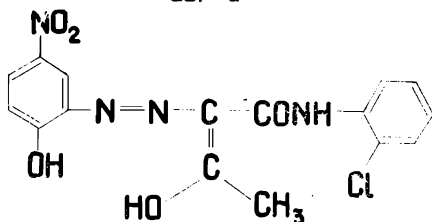
Wzór 4



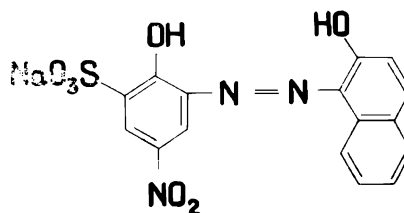
Wzór 2



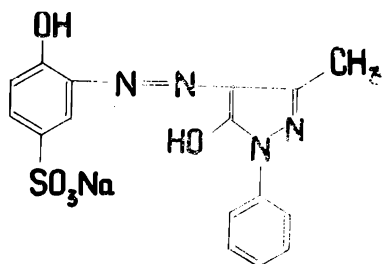
Wzór 5



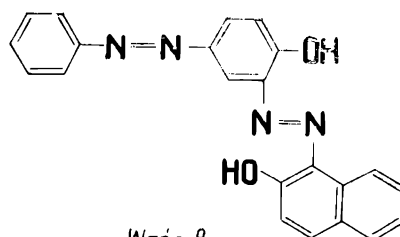
Wzór 3



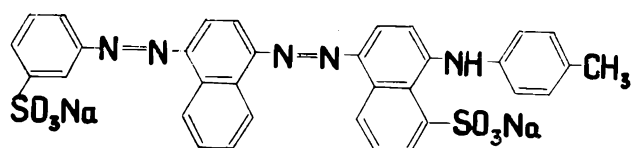
Wzór 6



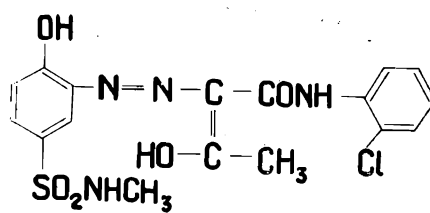
Wzór 7



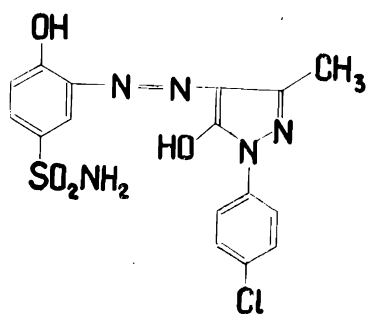
Wzór 8



Wzór 9



Wzór 10



Wzór 11