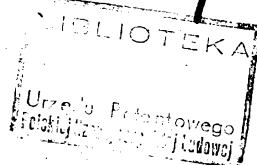




CO96 31/22



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 37360

Kl. 22a, 31/22

Laboratorium Kolorystyczne*)

Warszawa, Polska

Sposób otrzymywania trwałych barwników azowych zdolnych po zdwuazowaniu do samosprzęgania

Udzielono patentu z mocą od dnia 10 września 1953 r.

Barwniki azowe uzyskiwane bezpośrednio na włóknie w wyniku reakcji samosprzęgania były przedmiotem licznych patentów. W patentach niemieckim nr 552926, szwajcarskich nr nr 154172, 154239, 156654, 156655, 158239, francuskich nr nr 689707, 738657, brytyjskim nr 347609 oraz Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 1922463 opisano sposoby otrzymywania barwników samosprzęgających z aminoarylidów kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego oraz z aminoarylidów innych aromatycznych kwasów hydroksykarboksylowych. W wyniku dwuazowania wymienionych aminoarylidów na włóknie i samosprzęgania utworzonych dwuazozwiązków otrzymuje się nierozpuszczalne barwniki azowe odznaczające się trwałością wybarwień i czystą barwą. Skala barw barwników tego typu jest szeroka: od żółtej po przez czerwień, szkarłat, bordo, purpurę, błękit, fiolet do czarnej — zależnie od położenia grup auksochromowych (bathochromowych i hypsochromowych). J. S. Turski opublikował w roku

1937 w Melland Textilberichte 18,75 (1937) pracę dotyczącą barwników będących przedmiotem wyżej wymienionych patentów. Praca ta jest omówiona u L. Diserensa: „Die neusten Fortschritte in der Anwendung der Farbstoffe“ T. I. 505, Basel, 1946.

Omawiane barwniki mają zastosowanie przede wszystkim do barwienia włókien roślinnych i włókien z celulozy regenerowanej, natomiast barwienie włókien zwierzęcych i poliamidowych następuje z pewnymi trudnościami.

Dalszą grupę barwników azowych samosprzęgających stanowią produkty otrzymywane przez sprzęganie dwuazowanych kwasów aminonaftolosulfonowych z alfa-naftyloaminą lub jej pochodnymi, dwuazowanie uzyskanego barwnika monoazowego i sprzęganie go z kwasem aminonaftolosulfonowym. Z uwagi na położenie orto grupy hydroksylowej względem grupy azowej barwniki te są zdolne do tworzenia laków z metalami i dzięki temu dają się chromować, co prowadzi do dalszego polepszenia trwałości wybarwień. Z barwników tego typu znalazły zastosowanie praktyczne jedynie dwa, a mianowicie

*) Właściciel patentu oświadczył, że twórcami wynalazku są prof. Józef Szczesny-Turski i mgr inż. Kamierz Muszkat.

cie czerni samosprzegajaca sie chromowa BA oraz granat marynarski samosprzegajacy sie chromowy BRA.

Wymienione barwniki oznaczaja sie wprowadzenie wysokimi trwałościami i nadaja sie do barwienia włókien roślinnych, z celulozy regenerowanej, zwierzęcych i poliamidowych, jednakże obejmują one bardzo ograniczoną skalę barw, a granat marynarski nie posiada ładnego odcienia i musi być w praktyce podbarwiany znacznymi ilościami (około 30%) odpowiednich innych barwników.

Ponadto barwniki te posiadają jako składnik początkowy kwas M, który jest produktem mało dostępnym, trudnym do otrzymania i drogim.

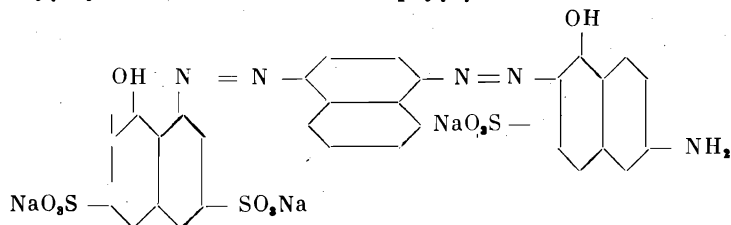
Stwierdzono, iż zamiast trudnodostępnego i kosztownego kwasu M można z korzyścią stosować 1-amino-8-naftol lub dwuazowane jego pochodne, np. kwasy 1-amino-8-naftolosulfonowe z grupy kwasu S lub dwusulfonowe z grupy kwasu H, np. kwas B, kwas K, kwas SS, które po zdwuazowaniu sprzega się jednorazowo lub dwukrotnie z alfa-naftyloaminą lub jej pochodnymi i otrzymuje się barwniki monoazowe lub disazowe, które po zdwuazowaniu i sprężgnięciu z kwasami 2-amino-5-naftolo- lub 2-amino-8-naftolosulfonowymi lub dwusulfonowymi (jak np. kwas I, kwas gamma, kwas RR), dają barwniki disazowe lub trisazowe zdolne do dwuazowania, samosprzegania i tworzenia związków kompleksowych z metalami na włóknie.

Barwniki te posiadają cenne odcienie, między innymi błękitne, dają wybarwienia na włóknach

zwierzęcych, poliamidowych, roślinnych i z regenerowanej celulozy, odznaczające się wybitnymi trwałościami, a produkty wyjściowe do syntezy tych barwników są, jak np. kwas H, bez porównania dostępnejsze i tańsze niż kwas M.

Przykład I. 1 mol kwasu H (1-amino-8-naftolo-3,6-dwusulfonowego) rozpuszcza się w roztworze równoważnej ilości sody, dodaje roztwór 1 mola azotynu sodowego i dwuazuje wprowadzając do roztworu 2,5 mola kwasu solnego przy ciągłym mieszaniu. Otrzymany związek dwuazowy miesza się z roztworem 1 mola alfa-naftyloaminy rozpuszczonej w wodzie w postaci chlorowodoru. Miesza się w ciągu 1 godziny, po czym sprzega dodając stopniowo roztwór 2,5 mola octanu sodowego. Uzyskany barwnik monoazowy rozpuszcza się przeprowadzając go w sól sodową, do roztworu dodaje 1 mol azotynu sodowego i wkrapla w ciągu 2 godzin do roztworu 2,5 mola kwasu solnego, utrzymując temperaturę — 3°C. Po wdropleniu miesza się w ciągu 1 godziny, po czym sprzega z solą sodową 1 mola kwasu J (2-amino-5-naftolo-7-sulfonowego), utrzymując temperaturę w granicach 0 — 5°C.

W czasie sprzegania należy utrzymać pH = 9—10, co uzyskuje się przez odpowiednio regulowane ciągle wkraplanie roztworu wodorotlenku sodowego. Otrzymany łatwo rozpuszczalny w wodzie barwnik disazowy ma budowę następującą:



Barwi on włókna z regenerowanej celulozy i zwierzęce na czysto błękitny kolor. Wybarwienia te posiadają już dobre trwałości, które stają się wybitne po zdwuazowaniu, samosprężgnięciu i chromowaniu. Sposób barwienia wełny:

Do kąpeli farbiarskiej zawierającej

10% siarczanu amonowego,

45% soli glauberskiej krystalicznej,

2% środka powierzchniowo czynnego

oraz odpowiednią ilość dobrze rozpuszczonego barwnika wprowadza się włókno w temperaturze 50°C, podgrzewa się stopniowo do 97°C i barwi w tej temperaturze przez 2 godziny.

Sposób barwienia wiskozy:

Skład kąpeli farbiarskiej:

9% soli glauberskiej krystalicznej,

2% środka powierzchniowo czynnego oraz odpowiednia ilość barwnika.

Włókno wprowadza się w temperaturze 30°C i stopniowo podgrzewa kąpiel do 60°C. Barwi się w ciągu 1 godziny w temperaturze 60°C.

Sposób dwuazowania i samosprzegania wybarwień:

Wybarwienie dokładnie wypłukane wprowadza się w temperaturze 18 — 20°C do kąpeli dwuazującej o składzie:

1% azotynu sodowego

8% kwasu solnego (d = 1,19)

0,5% środka powierzchniowo czynnego.

Czas dwuazowania wełny — 20 minut, wiskozy — 15 minut. Zduazowane wybarwienie bez

plukania przenosi się do kąpeli samosprzegającej zawierającej:

1,7% amoniaku 25%-go

0,5% środka powierzchniowo czynnego.

Czas samosprzegania wełny — 20 minut, wiskozy — 15 minut.

Sposób chromowania wybarwień.

Chromuje się wybarwienie w temperaturze 90—92°C w ciągu pół godziny, stosując

50% dwuchromianu w stosunku do użytej ilości barwnika

3—5% kwasu octowego 30%-go w stosunku do użytej ilości barwnika.

Poniżej podano odporności na działanie światła w skali ośmiostopniowej, pozostałe zaś w skali pięciostopniowej.

Trwałość wybarwień na wełnie.

Wybarwienie kwasowe: światło 6 — 7, pranie: zmiana odcienia 5, zabarwienie wełny 5, wiskozy 3, bawełny 3, pot: zmiana odcienia 4, zabarwienie wełny 5, bawełny 3, tarcie 4, prasowanie 4.

Wybarwienie kwasowo-chromowe: światło 6—7, pranie: zmiana odcienia 5, zabarwienie wełny 5, wiskozy 5, bawełny 5, pot: zmiana odcienia 5, zabarwienie wełny 5, bawełny 4—5, tarcie 4, prasowanie 4.

Wybarwienie dwuazowane i samosprzegane: światło 6—7, pranie: zmiana odcienia 5, zabarwienie wełny 5, wiskozy 4, bawełny 4, pot: zmiana odcienia 5, zabarwienie wełny 5, bawełny 3—4, tarcie 4, prasowanie 4.

Wybarwienie dwuazowane, samosprzegane i chromowane: światło 6, pranie: zmiana odcienia 5, zabarwienie wełny, bawełny i wiskozy 5, pot: zmiana odcienia 5, zabarwienie wełny i bawełny 5, tarcie 4, prasowanie 4.

Trwałość wybarwień na wiskozy.

Wybarwienie bezpośrednie: światło 6—7, pranie: zmiana odcienia 4, zabarwienie wełny 5, wiskozy 2, bawełny 2, pot: zmiana odcienia 4, zabarwienie wełny i bawełny 2, tarcie 5, prasowanie 2.

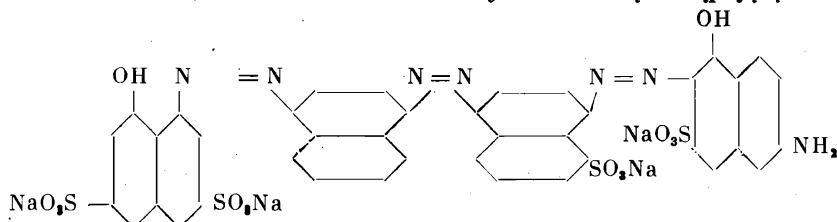
Wybarwienie chromowane: światło 6, pranie:

zmiana odcienia 4, zabarwienie wełny 5, wiskozy 3—4, bawełny 3—4, pot: zmiana odcienia 5, zabarwienie wełny 5, wiskozy 3—4, bawełny 3—4, pot: zmiana odcienia 5, zabarwienie wełny i bawełny 4, tarcie 5, prasowanie 3—4.

Wybarwienie dwuazowane i samosprzegane: światło 6—7, pranie: zmiana odcienia 5, zabarwienie wełny 5, wiskozy i bawełny 3—4, pot: zmiana odcienia 5, zabarwienie wełny i bawełny 3, tarcie 5, prasowanie 3.

Wybarwienie dwuazowane, samosprzegane i chromowane: światło 6, pranie: zmiana odcienia 5, zabarwienie wełny 5, wiskozy 5 bawełny 4—5, pot: zmiana odcienia 5, zabarwienie wełny i bawełny 4—5, tarcie 5, prasowanie 4.

Przykład II. 1 mol kwasu H (1-amino-8-naftolo-3,6-dwusulfonowego) rozpuszcza się w roztworze równoważnej ilości sody, dodaje roztwór 1 mola azotynu sodowego i dwuazuje wprowadzając do roztworu 2,5 mola kwasu solnego przy ciągłym mieszaniu. Otrzymany związek dwuazonowy miesza się z roztworem 1 mola alfa-naftyloaminy rozpuszczonej w wodzie w postaci chlorowodoru. Miesza się w ciągu 1 godziny, po czym spręga dodając stopniowo roztwór 2,5 mola octanu sodowego. Uzyskany barwnik monoazowy rozpuszcza się przeprowadzając go w sól sodową, do roztworu dodaje 1 mol azotynu sodowego i wkrapla w ciągu 2 godzin do roztworu 2,5 mola kwasu solnego utrzymując temperaturę — 3°C. Po wkropleniu roztwór miesza się w ciągu 1 godziny, po czym wkrapla go w ciągu 1/2 godziny w temperaturze 5°C do roztworu soli sodowej 1 mola kwasu delta-Cleve (1-amino-7-naftalenosulfonowego) i 1,5 mola octanu sodowego krystalicznego. Miesza się w ciągu 2 godzin. Otrzymany barwnik disazowy zdwuazowuje się w zwykły sposób przy użyciu 1 mola azotynu sodowego i 2,5 mola kwasu solnego i produkt dwuazowania spręga w ciągu 1 godziny z solą sodową 1 mola kwasu J (2-amino-5-naftolo-7-sulfonowego) utrzymując temperaturę 10°C i pH w granicach 7,5 — 8. Otrzymany łatwo rozpuszczalny barwnik trisa-zowy ma budowę następującą:



Barwnik ten nadaje się szczególnie do włókna wiskozowego, dając wybarwienia żywe, błękitne, odznaczające się wybitnymi trwałościami.

Sposób barwienia wiskozy.

Jak w przykładzie I, przy czym jako dodatkowy ostatni zabieg stosuje się mydlenie w ciągu

15 minut w roztworze wodnym zawierającym 5 g mydła monopolowego w litrze, o temperaturze 60°C. Zabieg ten podwyższa trwałość wybarwienia na zmianę odcienia pod wpływem czynników mokrych.

Trwałości wybarwień na wiskozie.

Wybarwienie bezpośrednie: światło 6—7, pranie: zmiana odcienia 4, zabarwienie wełny i wiskozy 5, pot: zmiana odcienia 4, zabarwienie wełny i wiskozy 5, tarcie 5, prasowanie 5.

Wybarwienie chromowane: światło 6, pranie: zmiana odcienia 5, zabarwienie wełny i wiskozy 5, pot: zmiana odcienia 4—5, zabarwienie wełny i wiskozy 5, tarcie 5, prasowanie 5.

Wybarwienie dwuazowane i samosprzęgane: światło 6, pranie: zmiana odcienia 4—5, zabarwienie wełny i wiskozy 5, pot: zmiana odcienia 5, zabarwienie wełny 5, wiskozy 4, tarcie 5, prasowanie 5.

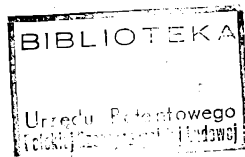
Wybarwienie dwuazowane, samosprzęgane i chromowane: światło 6, pranie 5, pot: zmiana odcienia 5, tarcie 5, prasowanie 5.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania trwałych barwników azowych, zdolnych po zdwuazowaniu do samo-sprzęgania znamieny tym, że dwuazowane kwasy 1-amino-8-naftolosulfonowe grupy kwasu S lub dwusulfonowe grupy kwasu H sprzęga się jednorazowo lub dwukrotnie z alfa-naftyloaminą lub jej kwasami sulfonowymi, a otrzymany barwnik mono- lub disazowy dwuazuje się i sprzęga z kwasami 2-amino-5-naftolo- lub 2-amino-8-naftolosulfonowymi lub dwusulfonowymi.

Laboratorium Kolorystyczne

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych



Nr patentu 37360

Zakł. Graf. Domu Słowa Polskiego. Zam. 3924/A. Pap. druk. sat. kl. III 70 g. 150 egz.