



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

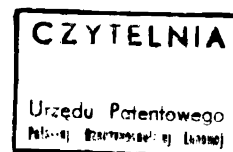
Int. Cl.⁴ C09B 45/16

Zgłoszono: 86 04 04 (P. 258799)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 87 04 06

Opis patentowy opublikowano: 88 12 31



Twórca wynalazku: Chrystian Przybylski

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

Sposób otrzymywania nowych asymetrycznych barwników chromokompleksowych typu 1 : 2

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nowych asymetrycznych barwników chromokompleksowych typu 1 : 2 o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza atom chloru lub grupę nitrową, X oznacza grupę sulfonową i Y oznacza atom chloru albo grupę nitrową względnie X oznacza grupę nitrową i Y oznacza grupę sulfonową, a Z oznacza resztę kwasową, taką jak formylowa, acetylowa, benzoilowa bądź fenylosulfonylowa.

Nowe barwniki przeznaczone są do barwienia włókien proteinowych i poliamidowych oraz skóry na kolor szary lub czarny o odcieniu zielonkawym w zależności od ilości użytego barwnika.

Sposobem według wynalazku kompleks chromowy typu 1 : 1 barwnika monoazowego o ogólnym wzorze 2, w którym symbole mają wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji z barwnikiem monoazowym o ogólnym wzorze 3, w którym R ma wyżej podane znaczenie, użytym w ilości równomolowej lub w ilości bliskiej ilości równomolowej, przy czym reakcję prowadzi się w środowisku wodnym w temperaturze powyżej 50°C, korzystnie w temperaturze 80–95°C, przy pH powyżej 4,0, korzystnie przy pH = 6,0–8,5.

Barwniki monoazowe o wzorze 2 są znane, a sposób ich wytwarzania polega na sprzęganiu zdwuazowanego kwasu 4-chloro- lub 4-nitro-2-aminofenolo-6-sulfonowego albo zdwuazowanego kwasu 6-nitro-2-aminofenolo-4-sulfonowego z N-acylową pochodną 1-amino-7-naftolu taką jak 1-formyloamino- bądź 1-acetyloamino- względnie 1-benzoiloamino- albo 1-fenylosulfonyloamino-7-naftol. Kompleksy chromowe typu 1 : 1 barwników monoazowych o wzorze 2 wytwarza się w znanych warunkach przez działanie na barwnik monoazowy solą chromu trójwartościowego, np. siarczanem, zasadowym siarczanem, chlorkiem lub mrówczanem chromu, w podwyższonej temperaturze, korzystnie w temperaturze 115–130°C pod ciśnieniem, w środowisku silnie kwaśnym przy pH poniżej 3,5. Uzyskane kompleksy chromowe typu 1 : 1 wydziela się z mieszanin poreakcyjnych albo bez wydzielenia stosuje sposobem według wynalazku.

Barwniki monoazowe o ogólnym wzorze 3 są znane, a sposób ich wytwarzania polega na sprzęganiu zdwuazowanego 4- lub 5-nitro- albo 4-chloro-2-aminofenolu z 2-naftolem. Otrzymane barwniki monoazowe o wzorze 3 korzystnie wyodrębnia się z mieszanin poreakcyjnych, np. przez ewentualne wysolenie i/lub podkwaszenie, a następnie odfiltrowanie wytrąconego osadu bądź bez wyodrębniania stosuje sposobem według wynalazku.

Otrzymane sposobem według wynalazku asymetryczne barwniki chromokompleksowe typu 1 : 2 mogą być wyodrębniane przez ewentualne podkwaszenie i/lub wysolenie, a następnie odfiltrowanie wytrąconego osadu. Stwierdzono jednak, że korzystnie jest wyodrębniać je przez wysuszenie mieszaniny poreakcyjnej, zwłaszcza przez wysuszenie mieszaniny poreakcyjnej w suszarni rozpyłowej. Suszenie mieszaniny poreakcyjnej w suszarni rozpyłowej może być prowadzone po uprzednim dodaniu do tej mieszaniny środków wypełniających i/lub środków o działaniu dyspergującym i zwilżającym i/lub środków antypylących.

Otrzymane sposobem według wynalazku nowe barwniki charakteryzują się wysoką rozpuszczalnością w zimnej i gorącej wodzie i barwią w dowolnym stadium przerobu włókna proteinowe i poliamidowe, włókna wełniane i poliamidowe w mieszankach z innymi rodzajami włókien oraz skórę na drodze wyczerpywania z obojętnych lub korzystnie ze słabo kwaśnych kąpielii na kolor szary lub czarny o odcieniu zielonkawym w zależności od ilości użytego barwnika. Uzyskiwane wybarwienia są równe i odznaczają się dobrymi odpornościami na czynniki mokre, tarcie i światło. Omawiane barwniki mogą być również stosowane w barwieniu poliamidu w masie.

Otrzymywane sposobem według wynalazku barwniki mogą być stosowane również w kompozycjach z innymi barwnikami metalokompleksowymi, z barwnikami kwasowymi, bezpośrednimi lub zawieszinowymi do barwienia włókien proteinowych i poliamidowych, mieszanek tych włókien z innymi rodzajami włókien, a także skóry.

Barwniki otrzymywane sposobem według wynalazku w postaci pasty albo po wysuszeniu jako proszki względnie w postaci wodnego roztworu, który stanowi mieszanina poreakcyjna po reakcji chromowania, mogą służyć do wytwarzania środków barwiących w postaci proszków. Środki barwiące w postaci proszków zawierają obok barwników otrzymywanych sposobem według wynalazku środki wypełniające i/lub środki dyspergujące i zwilżające i/lub środki o działaniu antypylnym. Jako środki wypełniające mogą być stosowane np. chlorek sodowy, siarczan sodowy siarczan potasowy, fosforan sodowy, trójpolifosforan sodowy, hetaksametfosforan sodowy, znany jako Polifos, mocznik, dekstryna lub glukoza, względnie ich mieszanina. 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-sulfonowym, 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 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-etyloheksylowego/, 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.

Reakcja kompleksu chromowego typu 1 : 1 barwnika monoazowego o wzorze 2 z barwnikiem monoazowym o wzorze 3 sposobem według wynalazku może być prowadzona również w środowisku wodno-rozpuszczalnikowym, zawierającym mieszające się z wodą rozpuszczalniki przykładowo takie, jak alkohole mono-, dwu- lub wielowodorotlenowe, a zwłaszcza glikole mono-, dwu- albo trójetylenowe, ich etery lub estry, dioksan, dwumetyloformamid, jak również ewentualnie zasady organiczne względnie mieszaniny tych rozpuszczalników, a uzyskiwane mieszaniny poreakcyjne w takim przypadku stosuje się do otrzymywania środków barwiących w formie handlowej płynu.

Otrzymane sposobem według wynalazku barwniki w postaci pasty albo po wysuszeniu jako proszki bądź w postaci wodnego lub wodno-rozpuszczalnikowego roztworu, który stanowi mieszanina poreakcyjna po wytworzeniu barwników, mogą służyć do otrzymywania środków barwiących w postaci płynu. 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. alkohole mono-, dwu- lub wielowodorotlenowe, a zwłaszcza glikole mono-, dwu- i trójetylenowe, ich etery i estry, polikole, mono-, dwu- i trójetanoloaminy, N-metylopirrolidon, kwasy mrówkowy, octowy, propionowy, dwumetyloformamid lub dioksan albo mieszaniny tych rozpuszczalników. 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, karpolaktam, ksylenosulfonian 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. Mogą być one 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, a także do barwienia skóry.

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

Przykład I. 37,4 części mieszaniny zasadowego siarczanu chromu i siarczanu sodowego, znanej jako garbnik chromowy sproszkowany o nazwie Chromal J-33 /BN-78/7761-03/, która zawiera chrom w ilości odpowiadającej 24,4% Cr_2O_3 , rozpuszcza się w 300 częściach wody, dodaje 18,6 części 80% kwasu mrówkowego i ogrzewa do temperatury 95–100°. Po 40 minutach ogrzewania w tej temperaturze dodaje się 44,4 części barwnika monoazowego o wzorze 2, w którym X oznacza grupę sulfonową, Y jest grupą nitrową, a Z oznacza resztę acetylową, wlewa 300 części wody i nastawia pH na ok. 2,0 dodatkiem kwasu siarkowego. Całość ogrzewa się w autoklawie w temperaturze 120–130° w czasie 3 godzin. Do mieszaniny poreakcyjnej w temperaturze 90° dodaje się 100 części chlorku sodowego i po schłodzeniu do temperatury 50° odfiltruje osad kompleksu chromowego typu 1 : 1. Uzyskaną pastę rozprowadza się w 500 częściach wody i dodaje 29,0 części barwnika monoazowego o wzorze 3, w którym R oznacza grupę nitrową usytuowaną w pozycji para do grupy hydroksylowej. Po homogenizacji zawiesiny nastawia się pH = 8,0 dodatkiem ługu sodowego 30% i ogrzewa do temperatury 85–90°.

Mieszaninę reakcyjną utrzymuje się w tej temperaturze w czasie 2 godzin korygując pH dodatkiem ługu sodowego 30% do wartości w granicach 6,5–8,0. Do otrzymanej mieszaniny poreakcyjnej wprowadza się 20,0 części bezwodnego siarczanu sodowego i 1,5 części Olanu G, a następnie uzyskany roztwór suszy w suszarni rozpyłowej przy temperaturze powietrza na wlocie 150–160°, a na wylocie — 70–80°. Otrzymuje się produkt w postaci środka barwiącego, który stanowi niepylny, czarny proszek barwiący włókna proteinowe i poliamidowe oraz skórę na kolor szary lub czarny o odcieniu zielonkawym w zależności od ilości użytego barwnika.

Przykład II. Wytwarza się kompleks chromowy typu 1 : 1 sposobem podanym w przykładzie I używając 43,0 części barwnika monoazowego o wzorze 2, w którym X oznacza grupę sulfonową, Y oznacza atom chloru, a Z jest resztą formylową. Uzyskaną pastę kompleksu rozprowadza się w 500 częściach wody i dodaje 29,0 części barwnika monoazowego o wzorze 3, w którym R oznacza grupę nitrową usytuowaną w pozycji para do grupy azowej. Postępując dalej sposobem opisanym w przykładzie I otrzymuje się niepylny, czarny proszek barwiący wełnę, jedwab naturalny, poliamid oraz skórę na kolor szary lub czarny o odcieniu zdecydowanie zielonym w zależności od ilości użytego barwnika.

Przykład III. Postępując sposobem podanym w przykładzie I wytwarza się kompleks chromowy typu 1 : 1 używając 51,0 części barwnika monoazowego w wzorze 2, w którym X oznacza grupę nitrową, Y jest grupą sulfonową, a Z stanowi resztę benzoilową. Uzyskaną pastę kompleksu chromowego typu 1 : 1 rozprowadza się w mieszaninie 200 części wody i 50 części glikolu etylenowego, po czym dodaje 27,0 części barwnika monoazowego o wzorze 3, w którym R oznacza atom chloru usytuowany w pozycji para do grupy hydroksylowej. Całość homogenizuje się, nastawia pH = 8,0 dodatkiem ługu sodowego 30% i ogrzewa w temperaturze 85–90° utrzymując pH = 6,5–8,0 w czasie 2 godzin. Do wytworzonej mieszaniny poreakcyjnej dodaje się 25,0 części dioksanu i po rozmieszaniu otrzymuje środek barwiący w postaci płynu, który barwi włókna proteinowe, poliamidowe oraz skórę na kolor szary lub czarny o odcieniu zielonym w zależności od ilości użytego barwnika.

Przykład IV. Postępując sposobem podanym w przykładzie I wytwarza się kompleks chromowy typu 1 : 1 z 54,2 części barwnika monoazowego o wzorze 2, w którym X oznacza grupę sulfonową, Y jest grupą nitrową, a Z oznacza resztę fenylosulfonylową, a uzyskaną pastę tego

kompleksu rozprowadza w 400 częściach wody i dodaje 29,0 części barwnika monoazowego o wzorze 3, w którym R oznacza grupę nitrową położoną w pozycji para do grupy hydroksylowej. Po rozmieszaniu ustala się pH = 7,5 dodatkiem ługu sodowego 30% i ogrzewa do temperatury 90–95°. Utrzymując tę temperaturę i pH = 6,5–8,0 miesza się całość w czasie 2,5 godziny. Mieszaninę poreakcyjną suszy się w suszarni owiewowej otrzymując kruchy, czarny produkt, który barwi włókna proteinowe i poliamidowe oraz skórę na kolor szary lub czarny o odcieniu zielonkawym w zależności od ilości użytego barwnika.

Zastrzeżenia patentowe

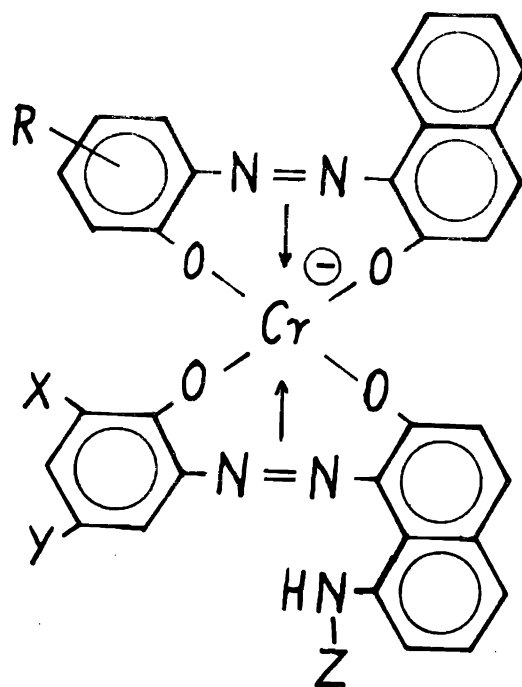
1. Sposób otrzymywania nowych asymetrycznych barwników chromokompleksowych typu 1 : 2 o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza atom chloru lub grupę nitrową, X oznacza grupę sulfonową i Y oznacza atom chloru albo grupę nitrową względnie X oznacza grupę nitrową i Y oznacza grupę sulfonową, a Z oznacza resztę kwasową taką jak formylowa, acetylowa, benzoilowa bądź fenylosulfonylowa, **znamienny tym, że kompleks chromowy typu 1 : 1 barwnika monoazowego o ogólnym wzorze 2, w którym symbole mają wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji z barwnikiem monoazowym o ogólnym wzorze 3, w którym R ma wyżej podane znaczenie, użytym w ilości równomolowej lub w ilości bliskiej ilości równomolowej, przy czym reakcję prowadzi się w środowisku wodnym w temperaturze powyżej 50°C, korzystnie w temperaturze 80–95°C, przy pH powyżej 4,0, korzystnie przy pH = 6,0–8,5.**

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym, że wytworzony asymetryczny barwnik chromokompleksowy typu 1 : 2 wyodrębnia się przez wysuszenie mieszaniny poreakcyjnej.**

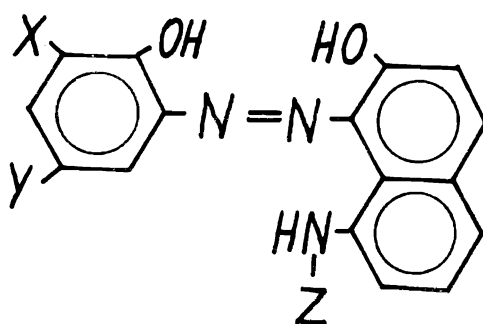
3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym, że suszenie mieszaniny poreakcyjnej prowadzi się w suszarni rozpyłowej, ewentualnie po uprzednim dodaniu do tej mieszaniny środków wypełniających i/lub środków o działaniu dyspersyjnym i zwilżającym i/lub środków antypylących.**

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym, że reakcję kompleksu chromowego typu 1 : 1 barwnika monoazowego o wzorze 2 z barwnikiem monoazowym o wzorze 3 prowadzi się w środowisku wodnym z dodatkiem mieszających się z wodą rozpuszczalników takich jak alkohole mono-, dwu- lub wielowodorotlenowe, a zwłaszcza glikole mono-, dwu- lub trójetylenowe, ich etery lub estry, dioksan, dwumetyloformamid oraz ewentualnie zasady organiczne albo mieszanin tych rozpuszczalników.**

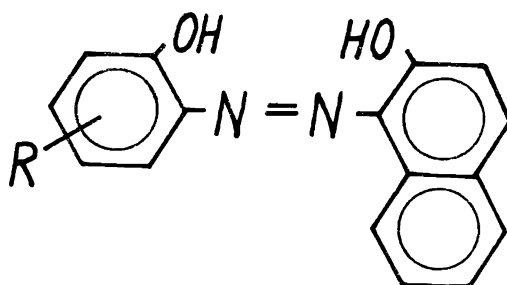
5. Sposób według zastrz. 1 albo 4, **znamienny tym, że uzyskiwany asymetryczny barwnik chromokompleksowy typu 1 : 2 w postaci wodnego lub wodno-rozpuszczalnikowego roztworu, który stanowi mieszanina poreakcyjna, stosuje się do wytwarzania środków barwiących w formie płynu.**



wzór 1



wzór 2



wzór 3