



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 08.02.78 (P. 204500)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 24.09.79

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1982



Int. Cl.² C09B 67/00

Twórcy wynalazku: Janusz Wróblewski, Hanna Sieraga,
Zofia Zielińska, Daniela Sitkowska, Władysław Popławski,
Anna Skoczylas, Krystyna Piękniewska, Wiesława Słowik,
Janina Kaźmierczak

Uprawniony z patentu: Zakłady Przemysłu Barwników
„Organika-Boruta”, Zgierz (Polska)

Sposób wytwarzania stężonych roztworów kationowych barwników monoazowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania stężonych roztworów kationowych barwników monoazowych barwiących włókno syntetyczne, zwłaszcza poliakrylonitrylowe, których wybarwienia wykazują bardzo dobre odporności na światło 5
pranie i sublimację.

Z patentu polskiego 79389 znany jest środek barwiący w postaci stężonego roztworu rozpuszczalnych w wodzie soli kwasów mineralnych i karboksylowych z zasadowymi barwnikami z szeregu antrachinonu, trójfenylometanu, stilbenu, azometinowego, oksazyn, cyjanin lub związków azowych w estrach kwasów karboksylowych o co najmniej jednej dodatkowej grupie hydrofilowej z alkoholem jednowodorotlenowym. 10

Z patentu polskiego 80129 znany jest środek barwiący w postaci trwałego stężonego bezwodnego roztworu zasadowych barwników azowych, metinowych dwu i trójarylometanowych, aksydynowych, azynowych, oksazynowych, tiazynowych, ksantenowych i antrachinonowych. 20

Sposobem według wynalazku wytwarza się stężone roztwory kationowych barwników monoazowych o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza atom wodoru, chloru, grupę metoksyłową, etoksyłową lub hydroksyłową X — oznacza anion mocnego kwasu mineralnego kwasu karboksylowego lub mieszaninę tych anionów, z barwników zawartych w masie po reakcji sprzęgania zdwuowanego chlorku N-trójmetylmetafenilenodwu- 30

2

aminy lub jego pochodnych z B-naftolem, wydzielonych w postaci anionów wodorotlenowych węglanowych lub wodorowęglanowych, przez rozpuszczenie ich w kwasie tłuszczowym o 1—4 atomach węgla, korzystnie w kwasie octowym, traktowanie mocnym kwasem mineralnym do uzyskania pH 1—3,5, ewentualne dodanie niejonowych środków powierzchniowo-czynnych, np. produktów przyłączania tlenków etylenu do nasyconych kwasów tłuszczowych lub nasyconych alkoholi i następnie nastawienie na żadaną koncentrację alkoholem wielowodorotlenowym, korzystnie glikolem etylenowym i wodą.

Stosowanie stężonych roztworów barwników zasadowych umożliwia uniknięcie niedogodności, które występują przy stosowaniu barwników w postaci drobnowalcowanych proszków, jak pylenie trudności związane z rozpuszczeniem i pienieniem. Ponadto barwniki w postaci ciekłej zajmują mniej miejsca w środkach transportowych i dają się łatwiej dozować.

Sposoby wytwarzania stężonych roztworów kationowych barwników monoazowych według wynalazku wyjaśniają niżej podane przykłady, w których części oznaczają części wagowe o ile nie oznaczono inaczej.

Przykład I. 847,3 części 11% wodnego roztworu chlorku N-trójmetylo-metafenilenodwuami-
ny miesza się z 167 częściami 30% kwasu solnego, dodaje lodu do uzyskania temperatury 0 + 5°C

i dwuazuje roztworem 35 części azotynu sodowego w 150 częściach wody. Reakcję dwuazowania uważa się za zakończoną, jeżeli zabarwienie fioletowe papierka jodskrobiowego utrzymuje się w ciągu 1 godziny.

Następnie nadmiar kwasu azotowego niszczy się niewielką ilością wodnego roztworu kwasu sulfamidowego.

Temperaturę dwuazozwiązku utrzymuje się w ciągu całego czasu w granicach $0 + 5^{\circ}\text{C}$. Tak przygotowany dwuazozwiązek używa się do sprzęgania. Do 600 części wody ogrzanej do temperatury $85-90^{\circ}\text{C}$ dodaje się 72,5 części B-naftolu oraz roztwór 22,5 części ługu sodowego w 100 częściach wody. Ług sodowy dodaje się wolno do uzyskania silnie alkalicznego środowiska na papierek żółcieni tiazolowej. Otrzymany roztwór B-naftolu dodaje się do mieszaniny 72 części 30% kwasu solnego i 200 części lodu. Uzyskana drobna zawiesina posiada odczyn kwaśnej na papierek czerwieni Kongo. Mieszaninę reakcyjną chłodzi się lodem do temperatury $0 + 5^{\circ}\text{C}$ i dodaje roztwór dwuazozwiązku.

Następnie dodaje się porcjami roztwór 120 części węglanu sodowego w 500 częściach wody, do zakończenia reakcji sprzęgania, które następuje w zakresie pkt 7—8. Po zakończeniu sprzęgania do mieszaniny reakcyjnej dodaje się 622,8 części 35% wodnego roztworu ługu sodowego, miesza 5 godzin i odsąca wytrącony osad barwnika. Otrzymaną, dobrze odcisniętą pastę rozpuszcza się w 90 częściach kwasu octowego lodowatego, dodając około 67 części 30% kwasu solnego do uzyskania pH 2—2,5 i 3 części ziemi okrzemkowej.

Zawiesinę miesza się około 3 godzin w temperaturze otoczenia, po czym przesącza od części nierozpuszczalnych. Do przesącza dodaje się 44 części glikolu etylenowego oraz około 43 części wody do uzyskania żądanej koncentracji. Otrzymuje się stężony roztwór barwnika, barwiącego włókno poliakrylonitrylowe, w odcieniu żółtym.

Przykład II. Do 700 części wody dodaje się 72,5 części wodorotlenku sodowego, 72,5 części B-naftolu i miesza w temperaturze otoczenia do całkowitego rozpuszczenia B-naftolu. Następnie dodaje lód do uzyskania temperatury $0 + 5^{\circ}\text{C}$ i wkrapla roztwór dwuazozwiązku chlorku, N-trójmetylo-metafenylenodwuaminy otrzymany jak w przykładzie I. Po dodaniu roztworu dwuazozwiązku wkrapla się około 97 części 30% kwasu solnego do zakończenia reakcji sprzęgania, które następuje przy pH 10,7—10,9. Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodaje się 622,8 części 35% wodnego roztworu wodorotlenku sodowego, miesza w ciągu 5 godzin i odsąca osad barwnika. Otrzymaną pastę rozpuszcza się w 90 częściach kwasu octowego lodowatego i dodaje około 29 części 96% kwasu siarkowego do uzyskania pH 2—2,5 oraz 3 części ziemi okrzemkowej. Całość miesza się około 3 godz. w temperaturze otoczenia i przesącza od części nierozpuszczalnych. Do przesącza dodaje się 44 części glikolu etylenowego, 4 części produktu przyłączenia tlenu etylenu do nasyconych kwasów tłuszczowych i uzupełnia wodą do żądanej koncentracji. Otrzy-

muje się stężony roztwór barwnika, barwiącego włókno poliakrylonitrylowe w odcieniu żółtym.

Przykład III. 721,3 części 15% wodnego roztworu chlorku N-trójmetylo-2-metoksy-5-aminoaniliny miesza się z 167 częściami 30% kwasu solnego, dodaje lód do uzyskania temperatury $0 + 5^{\circ}\text{C}$ i dwuazuje roztworem 35 części azotynu sodowego w 150 częściach wody. Reakcję dwuazowania uważa się za zakończoną, jeżeli zabarwienie fioletowe papierka jodskrobiowego utrzymuje się w ciągu 1 godziny. Następnie nadmiar kwasu azotowego niszczy się niewielką ilością wodnego roztworu kwasu sulfamidowego.

Temperaturę dwuazozwiązku utrzymuje się w ciągu całego czasu w granicach $0 + 5^{\circ}\text{C}$. Tak przygotowany dwuazozwiązek używa się do sprzęgania. Do 600 części wody ogrzanej do temperatury $85-90^{\circ}\text{C}$ dodaje się 72,5 części B-naftolu oraz roztwór 22,5 części wodorotlenku sodowego w 100 częściach wody. Wodorotlenek sodowy dodaje się wolno do uzyskania silnie alkalicznego środowiska na papierek żółcieni tiazolowej. Otrzymany roztwór B-naftolu dodaje się do mieszaniny 72 części 30% kwasu solnego i 200 części lodu. Uzyskana drobna zawiesina posiada odczyn kwaśny na papierek Czerwieni Kongo. Mieszaninę reakcyjną chłodzi się przez dodanie lodu do temperatury $0 + 5^{\circ}\text{C}$ i wlewa cienkim strumieniem roztwór dwuazozwiązku.

Następnie dodaje się porcjami roztwór 120 części węglanu sodowego w 500 częściach wody do zakończenia reakcji sprzęgania, co następuje w zakresie pH 7—8. Po zakończeniu sprzęgania do mieszaniny reakcyjnej dodaje się 622,8 części 35% wodnego roztworu wodorotlenku sodowego, miesza w ciągu 5 godzin w temperaturze otoczenia i odsąca wytrącony osad barwnika. Otrzymaną dobrze odcisniętą pastę rozpuszcza się w 90 częściach kwasu octowego lodowatego, dodaje około 67 części 30% kwasu solnego do pH 2—2,5 oraz 3 części ziemi okrzemkowej. Zawiesinę miesza się w ciągu 3 godzin w temperaturze otoczenia po czym przesącza na nuczny próżniowej od części nierozpuszczalnych. Do przesącza dodaje się 44 części glikolu etylenowego oraz około 40 części wody do uzyskania żądanej koncentracji. Otrzymuje się roztwór barwnika, barwiący włókno poliakrylonitrylo-nitrylowe w odcieniu oranżowym.

Przepis barwienia: 1 część stężonego roztworu barwnika otrzymanego sposobem podanym w przykładach I, II lub III rozcieńcza się w 500 częściach wody.

Z przygotowanego roztworu barwnika pobiera się 12,5 części objętościowych na 2,5 części barwionego włókna poliakrylonitrylowego w celu otrzymania jednocentowego wybarwienia. Aby uzyskać pH 4—5 kąpieli dodaje się 1 część octanu sodu i około 4 części 30% kwasu octowego. W celu lepszego wyrównania na włóknie dodaje się około 10 części kalcynowanej soli glauberskiej i uzupełnia do 100 części objętościowych wodą. 2,5 części włókna poliakrylonitrylowego wprowadza się do kąpieli farbiarskiej o temp. 60°C i podwyższa temperaturę barwienia do $100-105^{\circ}\text{C}$.

W tej temperaturze barwi się włókno w ciągu 30 minut, chłodzi do temperatury 50°C, płucze wodą i suszy.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania stężonych roztworów kationowych barwników monoazowych o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza atom wodoru, chloru, grupę metoksyową, etoksyową lub hydroksyową, X — oznacza anion mocnego kwasu mineralnego, 10 kwasu karboksylowego lub mieszaninę tych anionów, z barwników zawartych w masie po reak-

cji sprzęgania zdwuazowanego chlorku N-trójmetylometafenylenodwuaminy lub jego pochodnych z B-naftoem, w postaci anionów wodorotlenowych, węglanowych lub wodorowęglanowych, **znamienny** tym, że wydzielone barwniki w postaci anionów wodorotlenowych, węglanowych lub wodorowęglanowych rozpuszcza się w kwasie tłuszczowym o 1—4 atomach węgla, traktuje mocnym kwasem mineralnym i ewentualnie dodaje niejonowy, 5 środek powierzchniowo-czynny, po czym nastawia roztwór na żadaną koncentrację alkoholem i wodą.

