

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

69 852

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 22a,41/00

Zgłoszono: 02.02.1968 (P. 125042)

Pierwszeństwo: 04.02.1967 Niemiecka
Republika
Federalna

MKP C09b 41/00

Zgłoszenie ogłoszono: 30.09.1972

Opis patentowy opublikowano: 18.03.1974

Twórcy wynalazku: Oskar Braun, Reinhold Deubel

Uprawniony z patentu: Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft vormals
Meister Lucius & Brüning, Frankfurt n/Menem
(Niemiecka Republika Federalna)

Sposób wytwarzania nierozpuszczalnych w wodzie barwników azowych o szczególnie dobrych właściwościach drukarskich

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nierozpuszczalnych w wodzie barwników azowych o szczególnie dobrych właściwościach drukarskich.

W przemyśle poligraficznym nastąpiła w ostatnich latach wyraźna zmiana struktury. Wprowadza się mianowicie coraz szybsze maszyny drukarskie dla podwyższenia zdolności produkcyjnej. Zarazem wzrosły wyraźnie wymagania w stosunku do farb drukarskich i zawartych w nich pigmentów. Pigmenty powinny w tym zakresie spełniać przede wszystkim dwa warunki. Barwnik azowy musi odznaczać się możliwie wysokim natężeniem barwy i równocześnie szczególnie wysokimi właściwościami reologicznymi, aby można było osiągnąć pomimo niewielkiego stosunkowo czasu przenoszenia farby przez urządzenie farbiarskie na skutek szybko obracających się maszyn drukarskich intensywne w barwie druki. Tym wymaganiom nie odpowiadają dotychczas stosowane standardowe pigmenty. Czyni się dlatego starania, aby przez zmianę sposobu wytwarzania barwników oraz przez dodanie odpowiednich środków pomocniczych otrzymać nierozpuszczalne w wodzie barwniki azowe o dużej intensywności barwy i o dobrej płynności.

I tak np. w wyłożonym holenderskim zgłoszeniu nr 6 412 115 opisano sposób wytwarzania łatwo dyspergujących pigmentów o podwyższonej odporności na strącanie w postaci kłaczków, przy czym

2

do zwilżonego wodą pigmentu dodaje się 8 — 25% aminy alifatycznej o długim łańcuchu lub odpowiedniej soli, która przed filtrowaniem i wysuszeniem pigmentu została przeprowadzona całkowicie lub w większej części w wolną aminę. Aminy względnie sole amin, zgodnie z przykładami 1 — 4, dotyczącymi pigmentów azowych, dodaje się dopiero po przeprowadzonym sprzęgnięciu. Przed dodaniem aminy, zgodnie z przykładami 1 — 4, podgrzewa się mieszaniny sprzęgające przez wiele godzin do temperatur 70 — 90°C. Po dodaniu aminy utrzymuje się dalej przez wiele godzin temperaturę na poziomie 80 — 90°C.

W ten sposób wytworzone pigmenty wykazują, zwłaszcza w szeregu żółcień, wyraźne przesunięcie żywego odcienia zielonkawego w kierunku silnego odcienia czerwonego w porównaniu do pigmentu wytworzonego bez dodatku aminy.

Znany jest również z wyłożenia zgłoszenia NRF nr 1 173 601 sposób wytwarzania nierozpuszczalnych w wodzie barwników azowych o wysokim natężeniu barwy, przy czym przy sprzęganiu dodaje się małe ilości powierzchniowo-czynnych soli pierwszorzędowych amin tłuszczowych z kwasami karboksylowymi i przeprowadza sprzęganie w zwykły sposób.

Zabieg ten prowadzi wprawdzie do pigmentów o wysokim natężeniu barwy, jednak wytworzone w ten sposób barwniki azowe nie odpowiadają sta-

wianym obecnie wymaganiom w odniesieniu do ich płynności w farbách drukarskich.

Stwierdzono, że można wytwarzać nierozpuszczalne w wodzie barwniki azowe o szczególnie dobrych właściwościach drukarskich na drodze sprzęgania, jeśli sprzęganie prowadzi się w obecności mieszaniny aminy o ogólnym wzorze $R-[NH-(CH_2)_p-m]-NH_2$, w którym R oznacza nasycony lub nienasycony rodnik węglowodorowy o 10—18 atomach węgla, m oznacza liczbę od 0 do 2 i p oznacza liczbę 2 albo 3, albo jej soli rozpuszczalnej w wodzie oraz tlenku aminy lub fosfiny o ogólnym wzorze 2, w którym X oznacza atom azotu albo fosforu, R_1 i R_2 oznaczają niższy rodnik alifatyczny i R ma takie samo znaczenie jak we wzorze $R[NH-(CH_2)_p-m]-NH_2$. Stosunek zawartości aminy alifatycznej względnie jej soli oraz tlenku aminy względnie fosfiny w stosowanych zestawach może wahać się w szerokich granicach. I tak stosuje się według wynalazku zestawu, w których zawartość alifatycznej aminy tłuszczowej względnie jej soli jest w granicach 95—50 części wagowych, zwłaszcza 95 — 70 części wagowych, a tlenku aminy względnie tlenku fosfiny odpowiednio jako uzupełnienie do 100, w granicach 5 i 30 części wagowych, zwłaszcza 5 i 30 części wagowych.

Na skutek dodatku przy sprzęganiu, wymienionych według wynalazku, mieszanin otrzymuje się przede wszystkim barwniki o szczególnie dobrych właściwościach, to znaczy, że wytworzone z nich farby drukarskie odznaczają się wyjątkowo płynną konsystencją, co oddziałuje szczególnie korzystnie przy dużych szybkościach drukowania. W ten sposób udaje się uzdatnić barwniki, które normalnie nie nadają się do celów graficznych lub też nadają się tylko w ograniczonym zakresie i doprowadzić je, do postaci odpowiedniej do drukowania. Obok dobrych właściwości odnośnie płynności, wykazują barwniki w ten sposób wytworzone większą intensywność koloru, w porównaniu z produktami wytwarzanymi bez dodatków według wynalazku, przy czym nie wykazują tendencji do zmiany barwy, np. w przypadku żółceni z żywego czystego odcienia zielonego do silnego odcienia czerwonego. Dalsze zalety otrzymywanych sposobem według wynalazku barwników, to ich silniejszy połysk i wyższa przezroczystość.

Odpowiednimi aminami alifatycznymi są przede wszystkim związki o ogólnym wzorze $H-A-[NH(CH_2)_p]_m-NH_2$, w którym A oznacza bezpośrednie wiązanie albo resztę C_nH_{2n} lub C_nH_{2n-2} , n oznacza 0 lub 7 — 22, m 0 — 6, a p 2 lub 3, przy czym n i m nie mogą oznaczać równocześnie 0. Można również stosować mieszaniny wymienionych amin. Niejednokrotnie korzystne jest wprowadzać aminy razem z solami amin, zwłaszcza z solami tych amin z niskocząsteczkowymi kwasami tłuszczowymi, jak np. kwasem mrówkowym, ostowym, propionowym, mlekowym lub oleinowym.

Jako amina stanowiąca składnik mieszanki według wynalazku stosowana jest np. amina kaprylowa, amina laurylowa, amina palmitynowa, amina stearylowa, amina oleinowa, amina arachilowa,

amina behenylowa jak i otrzymywane z mieszanin naturalnych kwasów tłuszczowych aminy tłuszczu łojowego i aminy tłuszczu kokosowego. Z odpowiednich dwu i poliamin należy wymienić np. etylenodwuaminę, propylenodwuaminę, etylenodwuaminę, tłuszczu łojowego, propylenodwuaminę tłuszczu łojowego, etylenodwuaminę tłuszczu kokosowego, stearylotrój-etylenoczteteroaminę, dwuetylenotrójaminę, pięcioetylenosześcioaminę i dwu-
propylenotrójaminę.

Jako tlenki amin względnie tlenki fosfin stosuje się według wynalazku związki o ogólnym wzorze 1, w którym X oznacza atom azotu lub fosforu, R_1 — resztę węglowodorową o długim łańcuchu alifatycznym, R_2 i R_3 reszty alkilowe, cykloalkilowe, aryłowe, aralkilowe. Reszta R_1 może przy tym oznaczać alifatyczną resztę węglowodorową o prostym lub rozgałęzionym łańcuchu z 8 — 22 atomami węgla, ewentualnie zawierającą jedno lub więcej wiązań podwójnych. Oprócz tego R_1 może oznaczać resztę aromatyczną posiadającą przynajmniej jeden alifatyczny łańcuch boczny z 4 — 12 atomami węgla. Reszty R_2 i R_3 mogą być równe lub różne, a ewentualnie nawet mogą zawierać podstawniki, jak np. atomy chlorowca lub grupy oksyalkilo- lub polialkilenolete-
rowe. Korzystnie reszty R_2 i R_3 przedstawiają reszty alkilowe z 1—5 atomami węgla. Stosowane są również związki, w których jedna z reszt R_2 lub R_3 zawiera długi alifatyczny łańcuch, więc, związki, które zawierają w cząsteczce 2 reszty węglowodorowe z jednym długim łańcuchem.

Jako składniki mieszanin z klasy tlenków amin lub tlenków fosfin, które nadają się do sposobu według wynalazku należy wymienić np.: tlenek dodecyldwumetyloaminowy, tlenek oleilodwuetyloaminowy, tlenek laurylometyloetyloaminowy, dwumetyloaminotlenek tłuszczu kokosowego, dwu-
propyloaminotlenek tłuszczu kokosowego, metylobenzyloaminotlenek tłuszczu kokosowego, oleilopropyloaminotlenek, dodecyloetylocykloheksyloaminotlenek, dwumetyloaminotlenek tłuszczu łojowego, dodecyldwumetylofosfinotlenek, dodecylo-
metyloetylofosfinotlenek, dodecyloametylobenzylofosfinotlenek, oleilodwumetylofosfinotlenek, oleilodwubenzylofosfinotlenek, dwumetylofosfinotlenek
tłuszczu łojowego, dwuetylofosfinotlenek tłuszczu kokosowego.

Sposób według wynalazku można zastosować do wszystkich znanych nierozpuszczalnych w wodzie barwników azowych. Przykładowo wymienić można pigmenty azowe szeregu barwników łodowych nie zawierających grup powodujących rozpuszczalność, które powstają na drodze reakcji jedno- lub wielowartościowych zasad, jako składników dwu-
azowych, ze składnikiem sprzęgającym się. Składnikami sprzęgającymi się mogą być, np. aromatyczne hydroksyzwiązki, jak betahydroksynaftalen, albo anilidy kwasów hydroksyarylokarboksylowych, jak anilid kwasu o-hydroksyantrazenokarboksylo-
wego, albo pochodne karbazolu lub benzokarbazolu, albo podatne do enolizacji związki acetoacetyloaminowe albo pirazolony.

Dodatek stosowanych według wynalazku zestawów składających się z amin alifatycznych lub

ich soli oraz z tlenków amin lub fosfin, zawierających resztę węglowodorową o długim łańcuchu może być wprowadzany w dowolnej fazie sprzęgania, przy czym można dodawać poszczególne składniki uprzednio zmieszane lub też oddzielnie jeden po drugim, względnie też w różnych odstępach czasu. I tak dodatki mogą być np. zawarte w roztworze lub dyspersji składnika dwuazowego lub dodawane równocześnie ze składnikiem dwuazowym, ale oddzielnie, do składnika sprzęgania. Poza tym można mieszaniny składników dodawać do kwasu do wytrącania, jak np. do kwasu octowego, który wytrąca alkaliczny składnik sprzęgania. Możliwe jest również wprowadzanie dodatków stosowanych według wynalazku zestawów dopiero po wytrąceniu składnika sprzęgania lub w późniejszej fazie sprzęgania, jak np. w czasie procesu podgrzewania. Również dobrze jest domieszać, np. aminę alifatyczną lub jej sól do składnika sprzęgania przed doprowadzeniem składnika dwuazowego, a tlenek aminy lub tlenek fosfiny w dalszym ciągu sprzęgania, jak np. podczas podgrzewania. Inna możliwość polega na tym, że dodaje się tlenek aminy lub tlenek fosfiny najpierw, to znaczy do zawiesiny składnika sprzęgania, a aminę alifatyczną lub jej sól w późniejszym okresie sprzęgania, jak np. podczas podgrzewania. Mieszaniny składników mogą być według wynalazku dodawane w postaci wodnej emulsji, rozpuszczone w organicznym kwasie, np. octowym lub w postaci stopionej do cieczy sprzęgającej w wyższej temperaturze, np. 60°C. Pigment powstający niejednokrotnie w postaci rozproszony i trudny do filtrowania może być przeprowadzany za pomocą dodatku wolnych zasad do zawiesiny sprzęgającej przed filtrowaniem do postaci nadającej się do dobrego filtrowania.

W przykładach niżej przedstawionych „części” oznaczają części wagowe, a oznaczenia procentowe — procenty wagowe, o ile wyraźnie nie podano inaczej.

Przykład I. Zestawia się w zwykły sposób z 76 części 3,3'-dwuchloro-4,4'-dwuaminodwufenylu roztwór soli czteroazoniowej i wpuszcza się go kroplami przez 2 godziny do składnika sprzęgającego, który został przygotowany przez rozpuszczenie 111 części acetoacetyloaminobenzenu w 3000 części wody i 114,5 części 33% roztworu wodorotlenku sodowego i wytrącony przez domieszanie do 63 części kwasu octowego. Mieszaninę sprzęgającą ogrzewa się w ciągu 45 minut do zagotowania. Skoro tylko zostanie osiągnięta temperatura 60°C, dodaje się ogrzaną do 65°C mieszaninę składającą się z 27,2 części propylenodwuaminy tłuszczu łojowego i 10,0 części 30,4% wodnego roztworu dwuetyloaminotlenku tłuszczu kokosowego. Gotuje się przez 15 minut, chłodzi wodę do 80°C, dodaje 150 części 33% roztworu wodorotlenku sodowego, miesza przez 10 minut, filtruje produkt, przemywa do odczynu obojętnego i suszy w temperaturze 60°C. Następnie miele się otrzymany barwnik w zwykły sposób.

Badanie technicznego zastosowania wytworzonego barwnika przeprowadza się w handlowym pokoście do druku rotograviurowego na podsta-

wie żywicy fenolowej i toluenu przy zawartości 50% substancji stałej. Farba drukarska składa się z 12,5% barwnika azowego, 22,5% toluenu i 65% opisanego pokostu. Rozciera się ją przez 15 minut w rozcieraczu o 400 obrotach na minutę z elementami rozdrabniającymi o średnicy 3 mm. W ten sposób przygotowana farba drukarska jest dobrze płynna, to znaczy wylewa się ze zlewki bardzo szybko. Natomiast farba drukarska wytworzona w podobny sposób z pigmentem bez dodatku według wynalazku jest bardzo lepka i silnie tiksotropowa i nie można jej wytrząsać z butelki.

Dla oznaczenia natężenia barwy rozjaśnia się opisaną farbą drukarską dodatkiem farby drukarskiej rotograviurowej z białym tlenkiem tytanu tak, aby pigmenty kolorowy i biały znajdowały się w stosunku 1:20. Otrzymaną w ten sposób farbę drukarską stosuje się do drukowania na wkłęsłodrukowej maszynie drukarskiej. Dla oznaczenia natężenia barwy porównuje się otrzymane w ten sposób druki ze skalą natężenia barwy. Jako barwnik porównawczy dla ustalenia tej skali stosuje się barwnik dwuazowy wytworzony bez dodatku według wynalazku.

Określone w ten sposób natężenie barwy jest dla barwnika dwuazowego wytworzonego według wynalazku znacznie wyższe przy jasnym zielonym odcieniu w porównaniu do barwnika bez dodatku według wynalazku.

Przykład II. Przy zmianie stosunku składników w przykładzie I na korzyść tlenku aminy, a więc zastosowaniu zamiast opisanej mieszaniny 14,1 części propylenodwuaminy tłuszczu łojowego i 47 części 30% wodnego roztworu dwuetyloaminotlenku tłuszczu kokosowego, otrzymuje się barwnik o jeszcze wyższym natężeniu barwy przy równie dobrej płynności farby, w której został zastosowany.

Przykład III. Przy zastosowaniu w przykładzie I mieszaniny składającej się z 15 części propylenodwuaminy tłuszczu łojowego i 15,8 części 30,4% wodnego roztworu tlenku dwumetyloaminy tłuszczu kokosowego zamiast opisanej mieszaniny, osiąga się dla produktu w ten sposób otrzymanego dalszy wzrost natężenia barwy bez ujemnego wpływu na płynność zawierających go farb drukarskich. Można jeszcze tak stosować mieszaninę według wynalazku, że np. dodaje się 15,8 części 30,4% wodnego roztworu dwumetyloaminotlenku tłuszczu kokosowego do wytrąconego składnika sprzęgającego przed dopływem roztworu czteroazoniowego, podczas gdy 15 części propylenodwuaminy tłuszczu łojowego dodaje się podczas podgrzewania do temperatury 60°C.

Przykład IV. Zamiast wskazanego w przykładzie I zestawu można również dodawać podczas dopływu roztworu czteroazoniowego do składnika sprzęgającego 5% roztwór wodny z 15 części octanu aminy tłuszczu kokosowego, a następnie zestaw z 13,5 części propylenodwuaminy tłuszczu łojowego i 1,5 części tlenku dwumetyloaminy tłuszczu kokosowego w postaci 10% wodnej emulsji.

Przykład V. Czteroazowanie i sprzęganie przeprowadza się według przykładu I. Do miesza-

niny sprzęgającej dodaje się podczas podgrzewania do zagotowania w 60°C podgrzaną do 65°C mieszaninę składającą się z 22,8 części propylenodwuaminy tłuszczu łojowego i 76 części 10% roztworu wodnego tlenku fosfiny dodecyldwumetylu. Dalszy przebieg odpowiada opisanemu w przykładzie I.

Otrzymuje się w ten sposób barwnik, który praktycznie posiada równie dobre własności kolorystyczne, jak natężenie barwy i ton barwy oraz reologiczne, jak produkt opisany w przykładzie I.

Zamiast tlenku fosfiny dodecyldwumetylu można według wynalazku zastosować równe ilości niżej wyszczególnionych tlenków fosfiny jako składniki zestawu z aminami tłuszczowymi z praktycznym równym skutkiem. Są to np. tlenek dwumetylofosfiny tłuszczu kokosowego, tlenek fosfiny oleioldwumetylu, tlenek dwumetylofosfiny tłuszczu łojowego.

Przykład VI. Roztwór soli czteroazoniowej utworzonej z 253 części 3,3'-dwuchloro-4,4'-dwuaminofenylu dodaje się w ciągu 2 godzin do składnika sprzęgania, który został wytworzony przez rozpuszczenie 390 części 1-(acetoacetyloamino)-2-metylobenzenu w 8000 częściach wody i 382 częściach 33% roztworu wodorotlenku sodowego. Do tego roztworu dodaje się 56 części 30,4% roztworu wodnego tlenku dwumetyloaminy tłuszczu kokosowego rozcieńczonego wodą w stosunku 1:1. Następnie wytrąca się składnik sprzęgania za pomocą dodatku 210 części kwasu octowego. Gotową mieszaninę sprzęgającą miesza się przez 15 minut i podgrzewa w ciągu 1 godziny do zagotowania. Skoro tylko temperatura osiągnie 60°C, dodaje się 95 części propylenodwuaminy tłuszczu łojowego. Gotuje się 15 minut, chłodzi wodą do 80°C, dodaje 449 części 33% roztworu wodorotlenku sodowego, miesza 10 minut, filtruje produkt, przemycywa obojętnie i suszy barwnik w temperaturze 60°C.

Otrzymany barwnik rozjaśniony handlową farbą do wkłęsłego druku rotograviurowego z dwutlenkiem tytanu, jak to opisano w przykładzie I, po wydrukowaniu na maszynie drukarskiej do druku wkłęsłego, daje czyste druki o znacznie silniejszej barwie i o odcieniu wyraźnie bardziej zielonym w porównaniu do tego samego barwnika wytworzonego bez dodatku tlenku dwumetyloaminy

z tłuszczu kokosowego i propylenodwuaminy tłuszczu łojowego.

Dalszą zaletą barwnika wytworzonego według niniejszego przykładu jest znacznie lepsza płynność wytworzonych z nim farb do wkłęsłego druku w porównaniu do pigmentu sprzęganego bez powyższych dodatków.

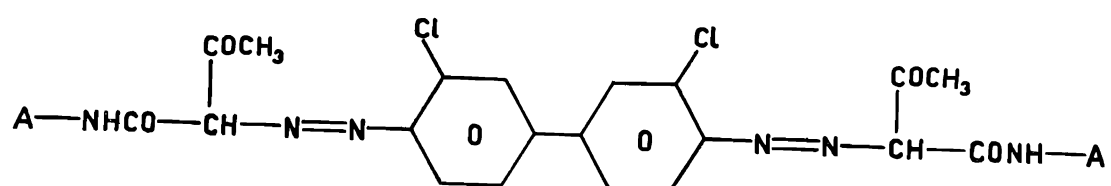
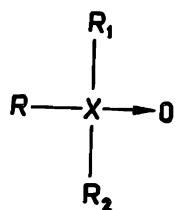
Z równie dobrym skutkiem zamiast wyżej wymienionych dodatków można dodać w temperaturze 60°C podczas procesu podgrzewania podgrzaną do 65°C mieszaninę składającą się z 95 części propylenodwuaminy tłuszczu łojowego i 31,5 części 30,4% roztworu wodnego tlenku dwumetyloaminy tłuszczu kokosowego. Dalej proces przebiega tak, jak podano wyżej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nierozpuszczalnych w wodzie barwników azowych o ogólnym wzorze 1, w którym A oznacza podstawiony lub niepodstawiony pierścień benzenowy, o szczególnie dobrych właściwościach drukarskich, na drodze sprzęgania, **znamienny tym**, że sprzęganie prowadzi się w obecności mieszaniny aminy o ogólnym wzorze $R-[NH-CH_2/p-m]-NH_2$, w którym R oznacza nasycony lub nienasycony rodnik węglowodorowy o 10—18 atomach węgla, m oznacza liczbę od 0 do 2 i p oznacza liczbę 2 albo 3, albo jej soli rozpuszczalnej w wodzie oraz tlenku aminy lub fosfiny o ogólnym wzorze 2, w którym X oznacza atom azotu albo fosforu, R₁ i R₂ oznaczają niższy rodnik alifatyczny i R ma takie samo znaczenie jak we wzorze $R-[NH-CH_2/p-m]-NH_2$.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się mieszaninę aminy alifatycznej z tlenkiem aminy lub fosfiny w ilości 1—35% wagowych, zwłaszcza 3—17% wagowych w stosunku do ilości pigmentu.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że stosuje się mieszaninę, w której zawartość aminy alifatycznej względnie jej soli wynosi 95—50 części wagowych, zwłaszcza 95—70 części wagowych, a tlenku aminy lub fosfiny odpowiednio każdorazowo jako uzupełnienie do 100, 5—50 części wagowych, zwłaszcza 5—30 części wagowych.

**WZÓR 1****WZÓR 2**

ERRATA

Łam 4, wiersz 40

jest: koksowego

powinno być: kokosowego