



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

252593

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 09 B 45/26

(22) Přihlášeno 05 03 86

(21) PV 1519-86

(40) Zveřejněno 12 02 87

(45) Vydáno 15 03 88

(75)

Autor vynálezu

THOROVSKÝ ZDENĚK ing., Ústí nad Labem, PTÁČEK ROBERT ing.,
KUTHAN PETR ing. CSc., PARDUBICE, PAVLÍKOVÁ JARMILA ing., Ústí nad Labem

(54) Šedá až černá 1:2 chromokomplexní azobarviva

1

Vynález se týká šedých až černých chromokomplexních azobarviv.

V barvířství a tiskařství vlny a PAD se v posledních letech prosazují sortimenty kyselých, sulfosubstituovaných 1:2 kovokomplexních o,o'-dihydroxyazobarviv, která se vyznačují vysokými stálostmi, vysokou rozpustností za studena, výbornou egalitou a vytažlivostí a univerzálním použitím.

Jsou to koordinační komplexy 1 atomu kovu s koordinačním číslem 6 (nejčastěji chromu nebo kobaltu) se dvěma stejnými nebo různými o,o'-dihydroxy-, o-hydroxy-o'-karboxy- nebo o-hydroxy-o'-aminoazobarvivy.

Vodorozpustnost těchto 1:2 kovokomplexních azobarviv je zvyšována vhodnou substitucí. Známá jsou 1:2 kovokomplexní barviva solubilizovaná neionogenními, hydrofilnost zvyšujícími substituenty, jako například skupinami sulfamoylovými nebo methansulfonylovými. Výroba těchto barviv je však poměrně nákladná.

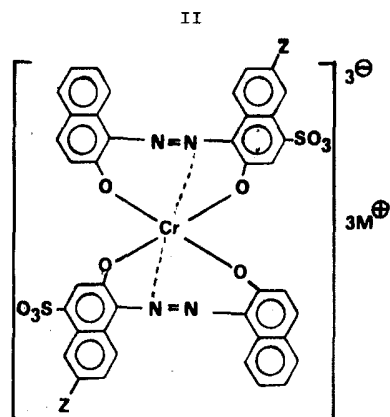
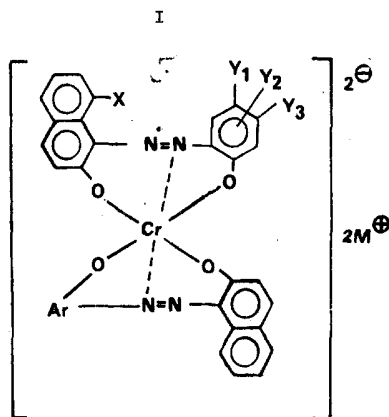
Stejně kvality vybarvení se podařilo docílit i použitím barviv solubilizovaných sulfo skupinami. Vpravení sulfoskupin do molekuly 1:2 kovokomplexního barviva není však bez problémů. Zatímco neionogenně substituované 1:2 kovokomplexy jsou v podstatě solemi jednosytných kyselin, zvyšuje substituce sulfoskupinami záporný náboj barevného aniontu a tím pocho- pitelně může nepříznivě ovlivnit jeho barvířské schopnosti, zejména egalitu vybarvení a vy- tažlivost.

Barvířské chování je navíc ovlivněno nejen elektrickým nábojem, ale i substituční topografií a prostorovým uspořádáním molekuly barevného komplexu.

252593

Monosulfonovaná 1:2 chromkomplexní barviva (I) se obvykle připravují koordinační chromací nesulfonovaného o,o'-dihydroxyazobarviva a 1:1 chromkomplexu o,o'-dihydroxyazobarviva obsahujícího v molekule jednu sulfoskupinu. Při této reakci vznikají kromě žádaného asymetrického 1:2 chromkomplexního barviva v malé míře i dvě symetrická 1:2 chromkomplexní barviva, a to jednak bez sulfoskupiny, jednak se dvěma sulfoskupinami (II) v molekule.

Nyní byla nalezena šedá až černá 1:2 chromkomplexní azobarviva sestávající podle vynálezu ze směsi monosulfonovaného (I) a disulfonovaného (II) 1:2 chromkomplexu



kde M = Na, K, NH₄

X = H, NHCOCH₃,

Y₁ = H, NO₂, SO₂NH₂, SO₂NHCH₃, Cl

Y₂ = H, NO₂

II: kde obě Z = H nebo NO₂

přičemž je-li:

Y₁ = NO₂, SO₂NH₂, SO₂NHCH₃, Cl, je Y₂ = H a

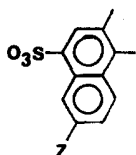
Y₂ = NO₂, je Y₁ = H

nebo

Y₃ = NO₂

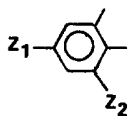
a

Ar =



kde Z = H, NO₂

nebo



kde Z₁ = NO₂ a Z₂ = SO₃H

nebo Z₁ = SO₃H a Z₂ = NO₂

v poměru I:II = 0,05 až 0,95:0,95 až 0,05

a připravitelná koordinační chromací směs nesulfonovaného a sulfonovaného o,o'-dihydroxyazobarviva a 1:1 chromkomplexu o,o'-dihydroxyazobarviva obsahujícího v molekule jednu sulfoskupinu nebo přímo mísením I a II za mokra resp. za sucha.

Zvýšením obsahu disulfonovaného 1:2 chromkomplexu (II) lze příznivě ovlivnit barvířské vlastnosti monosulfonovaného 1:2 chromkomplexu: barviva s vyšším podílem disulfonované složky

(II) vykazují výrazné zlepšení rozpustnosti za studena při zachování dalších barvířských vlastností jako je například vytažlivost a egalita; vlnu a PAD vybarvují ze slabě kyselé až neutrální lázně, lze je dobře kombinovat s jinými barvivy stejného nebo i jiného kovokomplexního sortimentu, případně s běžnými kyselými barvivy.

P ř í k l a d 1

54,2 g (0,1 mol) chromitého 1:1 komplexu monoazobarviva 6-nitro-1-diazo-2-naftol-4-sulfokyselina $\rightarrow$ 2-naftol ve formě pasty se vnese do 70 °C teplé alkalické suspenze 15,5 g (0,05 mol) monoazobarviva 4-nitro-2-aminofenol $\rightarrow$ 2-naftol a 22 g (0,05 mol) monoazobarviva 6-nitro-1-diazo-2-naftol-4-sulfokyselina $\rightarrow$ 2-naftol. Po několika hodinách zahřívání na 80 až 90 °C vznikne roztok směsného 1:2 chromitého komplexu. Odpařením se získá 120 g silného barviva, které barví vlnu a PAD šedým až černým odstínem.

P ř í k l a d 2

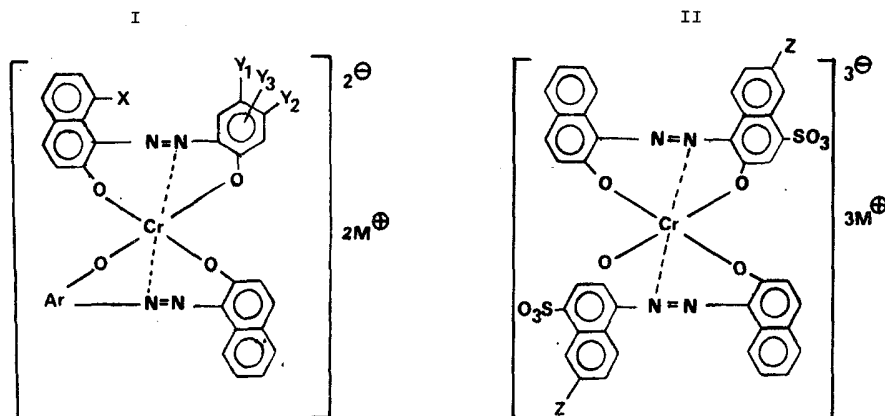
54,2 g (0,1 mol) chromitého 1:1 komplexu monoazobarviva 6-nitro-1-diazo-2-naftol-4-sulfokyselina $\rightarrow$ 2-naftol ve formě pasty se vnese do 70 °C teplé alkalické suspenze 20,6 g (0,06 mol) monoazobarviva 2-aminofenol-4-sulfamid $\rightarrow$ 2-naftol a 17,6 g (0,04 mol) monoazobarviva 6-nitro-1-diazo-2-naftol-4-sulfokyselina $\rightarrow$ 2-naftol. Po několika hodinách zahřívání na 85 až 95 °C vznikne roztok směsného 1:2 chromitého komplexu. Odpařením se získá 120 g silného barviva, které barví vlnu a PAD šedým až černým odstínem.

P ř í k l a d 3

70 g ostalanové šedě S-G a 30 g chromitého 1:2 komplexu monoazobarviva 6-nitro-1-diazo-2-naftol-4-sulfokyselina $\rightarrow$ 2-naftol se zhomogenizuje. Získá se 100 g barviva, které barví vlnu a PAD šedým až černým odstínem.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Šedá až černá 1:2 chromokomplexní azobarviva vyznačená tím, že sestávají ze směsi monosulfonovaného (I) a disulfonovaného (II) 1:2 chromokomplexu



kde

M = Na, K, NH₄

X = H, NHCOCH₃

Y₁ = H, NO₂, SO₂NH₂, SO₂NHCH₃, Cl

Y₂ = H, NO₂

obě Z = H nebo NO₂

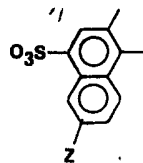
přičemž je-li

$Y_1 = \text{NO}_2, \text{SO}_2\text{NH}_2, \text{SO}_2\text{NHCH}_3, \text{Cl}$, je $Y_2 = \text{H}$ a je-li

$Y_2 = \text{NO}_2$, je $Y_1 = \text{H}$

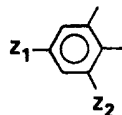
$Y_3 = \text{NO}_2$

Ar =



kde $Z = \text{H}, \text{NO}_2$

nebo



kde $Z_1 = \text{NO}_2$ a $Z_2 = \text{SO}_3\text{H}$

nebo $Z_1 = \text{SO}_3\text{H}$ a $Z_2 = \text{NO}_2$

v poměru I:II = 0,05 až 0,95:0,95 až 0,05.