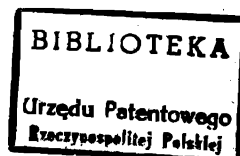


2
Warszawa, 19 lutego 1938 r.

URZĄD PATENTOWY



D06 p 3/60

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 25883.

Kl. 8 m, 1/05.

J. R. Geigy A.-G.
(Bazyleja, Szwajcaria).

Sposób farbowania estrów i eterów celulozy.

Zgłoszono 27 lipca 1936 r.

Udzielono 10 grudnia 1937 r.

Pierwszeństwo: 1 sierpnia 1935 r. (Niemcy).

Stwierdzono, że estry i etery celulozy można farbować w odcieniach od czerwonego aż do zielonożółtego bardzo trwale stosując barwniki azowe, nierozpuszczalne w wodzie, otrzymywane z dowolnych składowych dwuazowych, nie zawierających grup nadających rozpuszczalność w wodzie, przez sprzęganie z hydroaromatycznymi, karbocyklowymi β - dwuketonami, zawierającymi zdolną do reakcji grupę metylenową, dzięki czemu jedna z grup karbonylowych łatwo przechodzi w postać enolową. Wymienione β - dwuketony otrzymuje się z łatwością znanymi sposobami, np. przez uwodornienie aromatycznych, podstawionych lub niepodstawionych m - dwuoksywzwiązków, a zwłaszcza przez syn-

tezę, np. sposobami opisanymi przez Vorländer'a (Ann. 294, str. 253 i dalsze), w zastosowaniu do dwuhydrerezorcyn alkiłowanych, aralkylowanych lub aryłowanych w rdzeniu oraz ich estrów z kwasami karbonowymi i pochodnych.

Tego rodzaju produkty sprzężenia z dwuazobenzenem i p - dwuazotoluenem wytworzono już i opisano (patrz np. Vorländer l. c.).

Wymienione barwniki są wskutek braku grupy karboksylowej i sulfonowej trudno rozpuszczalne albo nierozpuszczalne w wodzie. Niektóre z nich rozpuszczają się dobrze w zasadach, np. w dwuwęglanie. Przez następne alkiłowanie podstawiona zostaje grupa wodorotlenowa, nadająca

zdolność do reakcji, wskutek czego barwniki tej grupy tracą zdolność tworzenia soli. Zdolność tworzenia wyfarbowań o doskonałych właściwościach zostaje przy tym jeszcze bardziej zwiększona.

Wybarwienia według wynalazku dobrze egalizują, są odporne na działanie kwasów i zasad. Żółte wybarwienia o silnym odcieniu zielonkawym odznaczają się doskonałą podatnością do tworzenia białych wywabów.

Jako składniki dwuazowe można stosować wszystkie pierwszorzędowe aminy szeregu benzenu i naftalenu, nie zawierające grup nadających rozpuszczalność w wodzie, np. grup sulfonowych i karboksylowych, a więc np. anilinę i jej pochodne, np. orto-, meta- i para-toluidynę, meta- i para-ksylidynę, aminocymen, mezydynę i t. d., produkty podstawienia aniliny chlorowcem lub grupą nitrową albo chlorowcem oraz grupą nitrową, np. orto-, meta- i para-nitroanilinę, 3 - nitro - *p* - toluidynę, jedno i dwuchloroanilinę, 5 i 6 chloro-orto-toluidynę, 6 - bromo - 2,4 - dwumetylo - 1 - aminobenzen, 2,4 - dwumetylo - 6 - izobutylo - 1 - aminobenzen, 4 i 5 nitro-orto-anizydynę, 4 - chloro-orto-nitroanilinę, 2 - chloro - *p* - nitroanilinę.

Jako składniki dwuazowe można wymienić również pochodne aminofenolowe, np. *p* - fenetydynę, orto- i para - anizydynę, krezydynę, eter 3 - amino - *p* - krezolo - oksyetylowy, eter amino - hydrochinono - dwuoksyetylowy, eter *o* - aminofenolo - *o* - krezylowy, eter 3 - amino - para - krezolo - benzylowy, ester *p* - toluenosulfonowy 3 - amino - *p* - krezolu, eter 3 - amino - *p* - krezoloetylowy i t. d.; estry kwasu aminokarbonowego, np. ester metylowy i etylowy kwasu antranilowego, ester etylowy kwasu 2 - chloro - 5 - aminobenzoowego i t. d.; α , β naftyloaminę, *p* - aminobenzen (toluen) i t. d.

Jako składniki sprzęgania można stosować ester etylowy kwasu dwumetylodwu-

hydrorezorcynokarbonowego, otrzymywany z estru dwuetylowego kwasu malonowego i tlenku mezytylu; dwumetylodwuhydrorezorcynę, otrzymywaną np. przez zmydlenie powyższych związków i uwolnienie od grup karboksylowych; ester etylowy kwasu fenylodwuhydrorezorcynokarbonowego, otrzymywany przez kondensację benzalacetonu i estru dwuetylowego kwasu malonowego; ester etylowy kwasu *p* - dwumetylo - dwuhydrorezorcynokarbonowego, otrzymywany z *p* - dwumetyloaminobenzalacetonu i estru dwuetylowego kwasu malonowego; ester etylowy kwasu jednometylodwuhydrorezorcynodwukarbonowego, wytworzony z estru kwasu α - acetylokrotonowego i estru dwuetylowego kwasu malonowego; 5 - metylodwuhydrorezorcynę, otrzymaną przez zmydlenie i odszczepienie dwutlenku węgla z estru etylowego kwasu jednometylodwuhydrorezorcynodwukarbonowego; ester kwasu 5 - fenylodwuhydrorezorcynodwukarbonowego, otrzymany z estru kwasu benzalacetooctowego i estru kwasu malonowego; 5 - fenylodwuhydrorezorcynę, otrzymaną ze związku poprzedniego przez zmydlenie i odszczepienie grupy karboksylowej; dwuhydrorezorcynę i 4 - metylodwuhydrorezorcynę, otrzymaną przez katalityczne uwodornienie odpowiednich aromatycznych *m* - dwuoksyzwiązków i t. d.

Przy farbowaniu w roztworze koloidalnym niektóre barwniki wykazują specjalną zdolność ciągnięcia na jedwab octanowy, na przykład barwniki z dwuazowanego 2 - chloro - 6 - aminotoluenu, 3 - nitro - *p* - toluidyny i dwuhydrorezorcyny, z dwuazowanej *p* - toluidyny, meta- i para-ksylidyny, mezydyny, 3 - nitro - *p* - toluidyny, 2,5-dwuchloroaniliny, *p* - fenetydyny, *p* - anizydyny, eteru 3 - amino - *p* - krezolooksyetylowego i estru etylowego kwasu dwumetylodwuhydrorezorcynokarbonowego oraz ich pochodnych, alkiłowanych w grupie ketonowej zdolnej do przejścia w postać

enolową; z dwuazowanej *p* - anizydyny, 5-nitro - *p* - toluidyny i dwuhydrerezorcyny i t. d.

Na ogół można stosować sposoby farbowania znane w technice.

Przykład I. Barwnik przeprowadza się w preparat barwiący w obecności środka rozpraszającego. Przez rozpuszczanie preparatu w wodzie otrzymuje się gotową do użytku kąpiel farbiarską. Barwi się ewentualnie z dodatkiem mydła w temperaturze 60 — 70°C w ciągu $\frac{1}{2}$ — 1 godziny.

Przykład II. W zależności od żądanej głębokości barwy rozpuszcza się 0,1 — 0,5 części barwnika lekko ogrzewając w 100 częściach lakieru o następującym składzie: 50 części wagowych acetylocelulozy, 200 części mleczanu etylu, 200 części mrówczanu etylu, 525 części acetonu, 25 ftalanu dwuetylowego, albo: 100 części wagowych suchej nitrocelulozy, 150 części mleczanu etylu, 250 części octanu butylu, 70 części

butanolu, 400 części etanolu, 30 części trójfenylofosforanu.

Masy sztuczne z pochodnych celulozy można barwić przed kształtowaniem albo po formowaniu.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób farbowania estrów i eterów celulozy, znamienny tym, że stosuje się nierozpuszczalne w wodzie barwniki azowe, otrzymane przez sprzężenie dowolnych składowych dwuazowych, nie zawierających grup nadających rozpuszczalność w wodzie, z hydroaromatycznymi, karbocyklowymi β - dwuketonami, zawierającymi jedną grupę metylenową, dzięki której jedna grupa karbonylowa przechodzi w postać enolową.

J. R. Geigy A. - G.
Zastępca: Inż. S. Głowacki,
rzecznik patentowy.