

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 32148

C 006.34/30
Kl. 22 a, 10

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Bazyleja

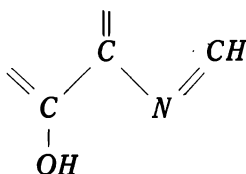
Sposób wytwarzania barwników tris- i wieloazowych

Zgłoszono 14 sierpnia 1939

Udzielono 26 sierpnia 1943

Pierwszeństwo: 16 sierpnia 1938 (Szwajcaria)

Wykryto, że sposobami znanymi można otrzymywać nowe barwniki tris- i wieloazowe, jeżeli do budowy takich barwników zastosuje się co najmniej jeden składnik dwurdzeniowy, zawierający ugrupowanie atomów



charakteryzujące 8-oksychinolinę, i jeżeli ewentualnie na te barwniki podziela się środkami oddającymi metal.

Do wytwarzania takich barwników można np. stosować sposoby, w których tak zwany składnik początkowy dwuazuje się

i łączy się z tak zwanym składnikiem środkowym, otrzymany barwnik azowy dwuazuje się dalej, jeszcze raz łączy ze składnikiem środkowym i następnie po ponownym zdwuazowaniu łączy z tak zwanym składnikiem końcowym.

Przy tym sposobie postępowania, jako składnik początkowy stosuje się celowo związki dwuazowy szeregu benzenowego albo naftalenowego; takimi związkami są np. kwasy sulfonowe aniliny, jej homologów i produktów podstawienia, kwasy aminokarbonowe, jak kwas antranilowy albo kwas aminosalicylowy, kwasy 1- i 2-amino-naftalenosulfonowe, jak kwas 1-aminonaftaleno-4- albo 5-sulfonowy, kwas 2-amino-naftaleno-4,8- albo 6,8-dwusulfonowy, o-estry kwasów 1,8-aminonaftolosulfonowych

itd. Jako składniki środkowe można stosować anilinę (w postaci tak zwanego kwasu anilino-*o*-metanosulfonowego), *m*-toluidynę, krezydynę, 1-amino-2,5-dwuallkoksybenzen, 5-amino-8-oksychinolinę, 1-amino-naftalen, kwas 1-aminonaftaleno-6- względnie -7-sulfonowy, 1-aminoallkoksynaftaleny, jak 1-amino-2-metoksy- oraz 2-etoksynaftalen, oraz ich kwasy 6- albo 7-sulfonowe itd. Jako składniki końcowe stosuje się np. składniki, które wykazują wyżej podane ugrupowanie atomów, charakteryzujące 8-oksychinolinę, np. 8-oksychinolinę, a także jej produkty podstawienia, jak np. 8-oksychinoliny podstawione chlorowcami albo grupami kwasu sulfonowego. Można również jako składniki początkowe stosować 8-oksychinoliny podstawione grupami aminowymi, a także ewentualnie dalej podstawione 8-oksychinoliny.

Nie jest jednakże wskazane stosowanie 8-oksychinoliny jako składnika trzeciego. Jeżeli barwnik trisazowy zawiera jeszcze grupy podatne do zdwuazowania albo grupy podatne do przeprowadzania w grupy, które ewentualnie po przeprowadzeniu w grupy aminowe dadzą się zdwuazować, to taki związek dwuazo-trisazowy można połączyć ze związkami zawierającymi wyżej wyszczególnione ugrupowanie 8-oksychinolinowe.

Zachodzi to np., jeżeli jako trzeci składnik stosuje się kwas 2-amino-5- względnie 8 oksynaftaleno-7- względnie -6-sulfonowy, albo gdy jako składnik początkowy zastosowano *p*-nitroanilinę, kwas *p*-nitroanilino-*o*-sulfonowy, acetylo-*p*-fenylenodwuaminę albo kwas 1-amino-4-acetyloaminonaftaleno-6-sulfonowy.

Takie barwniki można również wytwarzać dalej, jeżeli związki tetrazowe, np. 4,4'-tetrazodwufenyl, 3,3'-dwumetylo-4,4'-tetrazodwufenyl, 3,3'-dwumetoksy-4,4'-tetrazodwufenyl albo inne 4,4'-tetrazodwufenyle (korzystnie) podstawione w położeniu 3 względnie 3', łączy się najpierw z jed-

nym albo dwoma molami odpowiedniego składnika środkowego, jak np. kwasu 1-naftyloamino-6- albo -7-sulfonowego albo kwasu 2-amino-5- względnie 8-oksynaftaleno-7- względnie -6-sulfonowego, i tak otrzymany barwnik po zdwuazowaniu względnie po ztetrazowaniu łączy się z 2-ma molami składnika azowego, przy czym stosuje się przynajmniej 1 mol związku oksychinolinowego, jak podano powyżej. Przy wytwarzaniu barwników tego typu można oczywiście zmieniać kolejność zabiegów. Można z powodzeniem związki tetrazowe wyżej opisanego typu łączyć z jednej strony ze składnikiem sprzęgania, zawierającym grupy lakotwórcze, np. z kwasem aryloortoalksykarbonowym takim, jak kwas salicylowy, a z drugiej strony — ze składnikiem środkowym, jak podano powyżej.

Spośród wielu innych możliwości wytwarzania takich barwników można jeszcze wspomnieć o zastosowaniu — jako składników azowych — pochodnych kwasu 2-amino-5-oksynaftaleno-7-sulfonowego, celowo w postaci odpowiedniego związku dwunaftyloaminowego albo w postaci jego pochodnej acylowanej przy azocie, jak np. mocznika kwasu 2-amino-5-oksynaftaleno-7-sulfonowego. Takie związki łączy się np. ze związkami dwuazowymi, zawierającymi resztę oksychinoliny. Przy wytwarzaniu pochodnych mocznikowych przyłączanie dwóch amin do mocznika może być dokonywane za pomocą fosgenu po skończonym sprzęganiu. Na ogół można również wprowadzać do nowego barwnika resztę oksychinolinową przez reakcję łączenia, nie będącą sprzęganiem azowym. Takimi reakcjami obok wspomnianego fosgenowania są: acylowanie, kondensacja ze związkami zawierającymi dające się podstawiać atomy chlorowca, np. z pochodnymi trójazynowymi, redukcja grup nitrowych na azowe względnie azoksove, np. sposobem według patentów francuskich nr 823054 i nr 823137. W wielu przypadkach dobrze jest

stosować składniki nadające barwnikom duże powinowactwo do włókien roślinnych, jak pochodne 4,4'-dwuaminodwufenylo, kwas dwuamidostilbenodwusulfonowy, dehydrotiotoluidyny, pochodne kwasu 2-amino-5-oksynaftalenosulfonowego, składniki bardziej skondensowanych układów pierścieniowych, np. pochodne karbazolu, składniki powstałe w wyniku wytworzenia łańcucha za pomocą grupy $-NH-C-NH-$ albo

||
O

$-NH-CO-$, jak 4,4'-dwuaminodwufenylo-moczniki, 4-benzoyloanilinę itd.

Barwniki, które można otrzymywać w ten sposób, dadzą się metalizować dzięki obecności reszty oksychinolinowej. Tę właściwość można spotęgować stosując składniki posiadające grupy lakotwórcze, a więc prowadzące do korzystnych układów grup OH , NH_2 , NH i $COOH$ ze sobą albo w zestawieniu z grupą azową. Takimi układami są np. ugrupowania *o*-, *o'*-oksyazowe, *o*-oksy-, *o'*-aminoazowe, *o*-oksy- *o'*-karboksyzowe oraz ugrupowanie kwasu salicylowego.

Układy te można również otrzymywać w ten sposób, że w gotowych barwnikach azowych atomy chlorowca, grupy *o*-alkylowe, *o*-acylowe albo grupy COO -alkylowe przeprowadza się w grupy OH względnie $COOH$, co ewentualnie może być dokonywane podczas metalizowania.

Barwniki, które można otrzymywać według sposobu niniejszego, służą do barwienia materiałów najrozmaitszych, np. włókien zwierzęcych, takich jak wełna, jedwab albo skóra, a zwłaszcza włókien roślinnych, takich jak bawełna i len, albo włókien z celulozy zregenerowanej, takich jak np. jedwab sztuczny i wełna celulozowa, a także jako barwniki pigmentowe. Barwienie, zwłaszcza włókien zawierających celulozę, można wykonywać sposobem stosowanym do barwienia barwnikami ciągnącymi bezpośrednio, np. z kąpieli zawierającej siarczan sodowy i ewentualnie wę-

glan sodowy. Przez potraktowanie otrzymanych wybarwień środkami oddającymi metal, w kąpieli świeżej albo w kąpieli stosowanej do barwienia, można otrzymywać wybarwienia o doskonałej trwałości. Jako środki oddające metal można stosować w zwykły sposób sole metali, zwłaszcza sole miedzi, takie jak siarczan miedzi. Z powodzeniem można również stosować sposób według patentów francuskich nr 809893 oraz nr 815134, a zwłaszcza stosować również środki do metalizowania, ewentualnie trwałe wobec zasad, jak np. związki, które można otrzymywać działaniem kwasów oksykarbonowych na sole miedzi i których stosowanie jest możliwe np. w środowisku węglanu potasowcowego względnie wodorotlenku potasowcowego.

Szczególnie cenne produkty otrzymuje się w pewnych przypadkach, jeżeli na barwniki azowe, które można otrzymywać sposobem niniejszym, działa się środkami oddającymi metal. Obróbka ta, którą można wykonywać również w kąpieli barwiarskiej, może być dokonywana także znanymi metodami w środowisku kwaśnym, obojętnym albo zasadowym, przy użyciu odpowiednich dodatków albo bez nich, jak np. soli takiej, jak sól kuchenna, wolnych kwasów organicznych i ich soli, w obecności albo nieobecności odpowiednich środków rozprzeczających względnie rozpuszczalników takich, jak alkohol, gliceryna albo pirydyna, w naczyniu otwartym albo pod ciśnieniem, przy czym jako środki oddające metal stosuje się najrozmaitsze związki metali, jak np. sole żelaza, chromu, niklu, kobaltu, a zwłaszcza sole miedzi.

Zawierające metal barwniki azowe, które można otrzymywać w ten sposób, mogą być stosowane również do barwienia najrozmaitszych materiałów, jak podano powyżej, przy czym otrzymuje się bardzo trwałe wybarwienia o najrozmaitszych odcieniach. Jeżeli otrzymane metalo-związki złożone są trudno rozpuszczalne aż do nie-

rozpuszczalnych, to można stosować sposób według patentu francuskiego nr 808258.

Przykład I. 15,3 części 1-oksy-2-karboksy-4-aminobenzenu rozpuszcza się w 500 częściach wody przy użyciu 25 części kwasu solnego i przez dodanie 7 części azotynu sodowego w temperaturze 15°C przeprowadza w związek dwuazowy. Do tego związku wkrapla się 22,3 części kwasu 1-aminonaftaleno-7-sulfonowego w postaci jego soli amonowej, rozpuszczonej w 200 częściach wody. W ciągu około 6 godzin strąca się związek aminoazowy, jako czarniawy osad, który odsąca się. Następnie rozpuszcza się go w 500 częściach wody i za pomocą 20 części ługu sodowego o stężeniu 40° Bé, 50 części stężonego kwasu solnego i 7 części azotynu sodowego przekształca w związek dwuazonowy. Następnie dodaje się znowu 22,3 części kwasu 1-naftyloamino-7-sulfonowego albo odpowiednią ilość kwasu 1-aminonaftaleno-6-sulfonowego albo też technicznej mieszaniny obu kwasów w postaci ich soli potasowcowych, rozpuszczonych w 200 częściach wody. Ewentualnie obecny jeszcze nadmiar wolnego kwasu mineralnego zobojętnia się octanem sodowym. Po 10 godzinach sprzęganie jest skończone. Czarniawy proszek odsąca się i rozpuszcza za pomocą 500 części wody, a także 20 części ługu sodowego o stężeniu 40° Bé. Do tego roztworu dodaje się 7 części azotynu sodowego i tyle lodu, żeby temperatura spadła do 4—6°C. Następnie wlewa się 50 części kwasu solnego i miesza przez pewien czas aż do skończenia dwuazowania. Ten związek dwuazonowy wprowadza się do roztworu 14,5 części 8-oksychinoliny w 500 częściach wody, 20 części ługu sodowego o 40° Bé i 30 części bezwodnego węglanu sodowego. Szybko powstaje błękitny barwnik trisazowy, wypadający jako czarny osad. Odsąca się go i suszy. Jest on czarnym proszkiem, który w wodzie i rozcieńczonych zasadach rozpuszcza

się z błękitnym zabarwieniem. Podczas barwienia w kąpieli, zawierającej węglan sodowy i siarczan sodowy, otrzymuje się na włóknach roślinnych, a także na włóknach ze zregenerowanej celulozy błękitne odcienie, aż do morskobłękitnych, które w razie traktowania ich środkami oddającymi metal, zwłaszcza solami miedzi, nabierają wybitnej trwałości w praniu i wobec światła.

Przykład II. Tetrazuje się w zwykły sposób 18,2 części 4,4'-dwuaminodwufenylu i sprzęga ze związkiem tetrazowym w roztworze zobojętnionym węglanem potasowym z 13,8 części kwasu 1-oksybenzeno-2-karbonowego. Skoro związek tetrazowy zniknie, dodaje się zobojętniony węglanem sodowym roztwór 22,3 części kwasu 1-aminonaftaleno-6-sulfonowego i zakwasza masę reakcyjną 50%-owym kwasem octowym. Najpierw sprzęga się w ciągu 6 godzin poniżej 20°C i kończy reakcję przez 12-o godzinne mieszanie w temperaturze 25—30°C. Barwnik disazowy odsąca się i oczyszcza przez przekrystalizowywanie z wody.

Następnie rozpuszcza się barwnik disazowy w 2000 części wody i 10,6 części bezwodnego węglanu sodowego, dodaje 6,9 części azotynu sodowego, rozpuszczonego w 25 częściach wody, i zakwasza w temperaturze 5°C za pomocą 50 części stężonego kwasu solnego. Dwuazowanie trwa około 12 godzin. Następnie sprzęga się w temperaturze 10—15°C z 16 częściami 8-oksychinoliny w roztworze zobojętnionym węglanem sodowym. Po skończonym sprzęganiu ogrzewa się do 60°C, wydziela barwnik przez dodanie soli kuchennej i oczyszcza go przez przekrystalizowywanie z wody.

Nowy ten barwnik trisazowy po wysuszeniu jest szaroczarnym proszkiem, który w wodzie rozpuszcza się z brunatnopomarańczowym zabarwieniem, w 10%-owym roztworze sody i w 10%-owym ługu sodowym rozpuszcza się trudno z brunatnopomarańczowym zabarwieniem, a w stężo-

nym kwasie siarkowym z błękitnym zabarwieniem. Barwi on bawełnę na brunatne odcienie, które podczas późniejszego miedziowania nabierają trwałości w praniu i wobec światła.

Przykład III. 27,2 części kwasu 4,4'-dwuaminodwufenylo-3,3'-dwukarbonowego tetrazuje się w znany sposób i w roztworze kwasu octowego sprzęga z 47 częściami kwasu 1-aminonaftaleno-6-sulfonowego. Po skończonym sprzęganiu odsąca się barwnik i oczyszcza go przez przekrystalizowywanie z wody.

Oczyszczoną pastę barwnika rozpuszcza się w rozcieńczonym roztworze węgla sodowego, zadaje 13,8 części azotynu sodowego i w temperaturze 10°C zakwasza 15%-owym kwasem solnym. Tetrazuje się w ciągu 8—12 godzin w temperaturze 10—15°C, następnie dodaje się tyle stężonego roztworu octanu sodowego, żeby znikł odczyn kwaśny, spowodowany obecnością kwasu mineralnego, w temperaturze 15—35°C sprzęga się z zubojeźnionym za pomocą węgla sodowego roztworem 47 części kwasu 1-aminonaftaleno-7-sulfonowego w 400 częściach wody przy odczynie wyraźnie kwaśnym dzięki obecności kwasu octowego. Sprzęganie trwa 2—3 dni. Wytworzony barwnik odsąca się i oczyszcza przez przekrystalizowywanie z wody.

Oczyszczony barwnik tetrazuje się ponownie pośrednio, jak opisano powyżej. Wtedy dodaje się roztwór w kwasie solnym 30 części 8-oksychinoliny i przez dodanie 20%-owego roztworu węgla sodowego uzyskuje się odczyn zasadowy masy reakcyjnej. Sprzęga się w ciągu 20—60 godzin w temperaturze 10—15°C. Nowy ten barwnik odsąca się, ewentualnie oczyszcza się i suszy.

Jest on szaroczarłym proszkiem, który w wodzie w 10%-owym roztworze sody i w 10%-owym ługu sodowym rozpuszcza się z czarniawofioletowym zabarwieniem, a w stężonym kwasie siarkowym z czarno-

zielonym zabarwieniem. Nowy ten barwnik wytwarza na bawełnie szare odcienie, które po pomiedziowaniu stają się bardzo trwałe.

Przykład IV. 15,4 części 5-nitro-2-amino-1-oksyzbenzeny dwuazuje się i w roztworze zubojeźnionym sodą łączy się z 24 częściami kwasu 2-amino-5-oksynaftaleno-7-sulfonowego. Po skończonej reakcji barwnik odsąca się, przemycwa niewielką ilością rozcieńczonego roztworu chlorku sodowego, a następnie z dodatkiem 20 części 30%-owego ługu sodowego rozpuszcza w 1000 części letniej wody. Po dodaniu roztworu wodnego 6 części azotynu sodowego dobrze mieszając wlewa się do mieszaniny lodu i 58 części 30%-owego kwasu solnego. Po mieszanii zawiesiny dwuazowej w ciągu kilku godzin sprzęga się ją w roztworze zubojeźnionym sodą z zawiesiną 13 części 8-oksychinoliny. Po skończonym sprzęganiu dodaje się nieco chlorku sodowego i odsąca barwnik. Barwnik ten traktuje się sposobem według patentu francuskiego nr 823054 roztworem zasadowym cukru gronowego. Otrzymuje się barwnik, który po wybarwieniu na bawełnie przy następnym miedziowaniu daje szarobłękitny kolor bardzo trwały na świetle i w praniu.

Przykład V. 15,4 części 5-nitro-2-amino-1-oksyzbenzeny dwuazuje się w sposób zwykły i w obecności dwuwęgla sodowego sprzęga z 24 częściami kwasu 2-amino-5-oksynaftaleno-7-sulfonowego. Barwnik jednoazowy odsąca się i przemycwa 5%-owym roztworem chlorku sodowego, aby usunąć nadmiar składnika sprzęgania. Pastę barwnika z dodatkiem 20 części 30%-owego ługu sodowego rozpuszcza się w 1000 części wody o temperaturze około 40°C, zadaje roztworem wodnym 6,9 części azotynu sodowego i dobrze mieszając wylewa do mieszaniny lodu i 46 części 30%-owego kwasu solnego. Po mieszanii zawiesiny dwuazowej przez kilka godzin

przy oziębianiu lodem dodaje się do niej roztwór 22,5 części kwasu 8-oksychinolino-7-sulfonowego w 400 częściach wody i 30 części bezwodnego węglanu sodowego, miesza z początku przy oziębianiu, a następnie w temperaturze pokojowej. Otrzymany barwnik disazowy wydziela się przez dodanie pewnej ilości chlorku sodowego, a następnie odsącza.

Pastę barwnika zawiesza się w 2400 części wody, ogrzewa do 60°C i po dodaniu 135 części 30%-owego ługu sodowego zadaje się 10%-owym roztworem 8 części cukru gronowego. Miesza się w ciągu około pół godziny w temperaturze 55—60°C, dodaje 100 części chlorku sodowego, sączy po ostygnięciu i suszy.

Barwnik ten jest czarniawym proszkiem, który rozpuszcza się w wodzie i rozcieńczonych zasadach z błękitnym zabarwieniem, w stężonym kwasie solnym z czerwono-błękitnym zabarwieniem i barwi bawełnę z kąpieli, zawierającej sól glauber-ską, na szare odcienie, które po potraktowaniu siarczanem miedzi stają się bardzo trwałe.

Przykład VI. 27,2 części kwasu 4,4'-dwuaminodwufenylo-3,3'-dwukarbonowego tetrazuje się w sposób zwykły i w roztworze zalkalizowanym węglanem sodowym sprzęga się z 14,5 części kwasu 1-oksybenzeno-2-karbonowego. Skoro związek tetrazowy zniknie, dodaje się zobojętniony węglanem sodowym roztwór 25,6 części kwasu 2-amino-5-oksynaftaleno-7-sulfonowego i sprzęga w temperaturze 10—15°C. Barwnik disazowy wydziela się przez dodanie chlorku sodowego i przemywa rozcieńczonym roztworem soli kuchennej.

Ten barwnik disazowy rozpuszcza się w 700 częściach wody w temperaturze 60—70°C, dodaje roztwór 7,2 części azotynu sodowego w 36 częściach wody i w temperaturze 0—5°C zakwasza 50 częściami objętościowymi stężonego kwasu solnego, rozcieńczonego taką samą objętością wody.

Dwuazowanie trwa 12—16 godzin. Następnie sprzęga się z 15 częściami 8-oksychinoliny w roztworze zobojętnionym sodą. Barwnik trisazowy wydziela się przez dodanie soli kuchennej i w razie potrzeby oczyszcza przez rozpuszczanie w wodzie i wysalanie.

Nowy ten barwnik po wysuszeniu jest szaroczarnym proszkiem, który w wodzie rozpuszcza się z fioletowym zabarwieniem, w 10%-owym roztworze sody — z błękitnym zabarwieniem o czerwonym odcieniu, w 10%-owym ługu sodowym z czerwono-fioletowym zabarwieniem, a w stężonym kwasie siarkowym z błękitnym zabarwieniem. Na bawełnie, potraktowany solami miedzi sposobem jedno- albo dwukapilelowym, daje trwałe fioletowo-błękitne odcienie.

Przykład VII. 18,4 części 4,4'-dwuaminodwufenyłu dwuazuje się w zwykły sposób i w roztworze zobojętnionym węglanem sodowym sprzęga się z 14,5 części kwasu 1 - oksybenzeno - 2 - karbonowego w temperaturze 6—10°C. Skoro związek tetrazowy zniknie, dodaje się zobojętniony węglanem sodu roztwór 26 części kwasu 1-amino-2-metoksynaftaleno-6-sulfonowego, zakwasza masę reakcyjną kwasem octowym i sprzęga w ciągu 16—20 godzin w temperaturze 15—30°C. Barwnik disazowy odsącza się bez dodatku soli i przemywa wodą.

Barwnik disazowy rozprowadza się w 800 części wody i w temperaturze 70—80°C rozpuszcza się za pomocą 10,6 części bezwodnego węglanu sodowego. Następnie dodaje się roztwór 7,2 części azotynu sodowego i zakwasza w temperaturze 0—5°C mieszaniną 50 części objętościowych stężonego kwasu solnego i 30 części wody. Dwuazowanie trwa 12—16 godzin. Następnie sprzęga się w temperaturze 10—15°C z 15 częściami 8-oksychinoliny w roztworze zobojętnionym sodą. Po skończonym sprzę-

ganiu ogrzewa się do 60°C i wydziela barwnik przez dodawanie soli kuchennej.

Nowy ten barwnik trisazowy po wysuszeniu jest szaroczarnym proszkiem, który rozpuszcza się w wodzie z brunatnooliwkowym zabarwieniem, w 10%-owym roztworze sody i 10%-owym ługu sodowym z brunatnym zabarwieniem, a w stężonym kwasie siarkowym z czarnofioletowym zabarwieniem. Barwi on bawełnę po potraktowaniu solami miedzi metodą jedno- lub dwukąpielową na trwałe czarnobrunatne odcienie.

Przykład VIII. 18,4 części 4,4'-dwuaminodwufenylu tetrazuje się w zwykły sposób i w temperaturze 6—10°C w roztworze zobojętnionym węglanem sodu sprzęga się z 14,5 części kwasu 1-oksybenzeno-2-karbonowego. Skoro związek tetrazowy zniknie, sprzęga się z 22,5 części kwasu 1-aminonaftaleno-6-sulfonowego w roztworze zakwaszonym kwasem octowym w temperaturze 15—30°C. Barwnik disazowy odsacza się bez dodatku soli i przemywa wodą.

Barwnik disazowy rozpuszcza się w 800 części wody i 10,6 części bezwodnego węglanu sodowego w temperaturze 70—80°C, dodaje roztwór 7,2 części azotynu sodowego w 36 częściach wody i zakwasza w temperaturze 0—5°C mieszaniną 50 części objętościowych stężonego kwasu solnego i 50 części wody. Dwuazowanie trwa 16—20 godzin. Następnie sprzęga się w temperaturze 10—15°C z 23,6 części kwasu 8-oksychinolino-7-sulfonowego, w roztworze zobojętnionym węglanem sodowym. Po skończonym sprzęganiu wydziela się barwnik przez dodawanie soli kuchennej.

Nowy ten barwnik po wysuszeniu jest szaroczarnym proszkiem, który rozpuszcza się w wodzie, w 10%-owym roztworze sody i w 10%-owym ługu sodowym z brunatnopomarańczowym zabarwieniem, a w stężonym kwasie siarkowym — z czarnia-

woblękitnofioletowym zabarwieniem. Na bawełnie, potraktowanej solami miedzi metodą jedno- albo dwukąpielową, daje trwałe czerwonebrunatne odcienie.

Przykład IX. Tetrazuje się w zwykły sposób 18,4 części 4,4'-dwuaminodwufenylu i związek tetrazowy sprzęga w temperaturze 6—10°C z 14,5 części kwasu 1-oksybenzeno-2-karbonowego w roztworze zobojętnionym węglanem sodu. Skoro roztwór tetrazowy zniknie, dodaje się zobojętniony węglanem sodowym roztwór 22,5 części kwasu 1-aminonaftaleno-6-sulfonowego i zakwasza masę reakcyjną 50%-owym kwasem octowym. Sprzęganie trwa około 60 godzin w temperaturze 15—30°C. Barwnik disazowy odsacza się bez dodatku soli i przemywa wodą.

Barwnik disazowy rozpuszcza się przez dodanie 10,6 części sody w 800 części wody o temperaturze 70—80°C, dodaje roztwór azotynu sodowego, odpowiadający 7,2 części azotynu sodowego, i zakwasza w temperaturze 0—5°C mieszaniną 5-ciu części objętościowych stężonego kwasu solnego i 50 części wody. Dwuazowanie trwa z reguły 16—20 godzin. Następnie sprzęga się w temperaturze 10—15°C z 23,6 części kwasu 8-oksychinolino-5-sulfonowego w roztworze zalkalizowanym sodą. Po skończonym sprzęganiu wydziela się barwnik przez dodawanie soli kuchennej.

Nowy ten barwnik trisazowy po wysuszeniu jest szaroczarnym proszkiem, który rozpuszcza się w wodzie i 10%-owym roztworze sody z brunatnym zabarwieniem, w 10%-owym ługu sodowym z czerwona-wobrunatnym zabarwieniem, a w stężonym kwasie siarkowym z czarnoblękitnym zabarwieniem. Barwnik ten na bawełnie, potraktowany solami miedzi metodą jedno- albo dwukąpielową, daje czerwonebrunatne odcienie o dobrej trwałości.

Przykład X. 8,3 części soli sodowej barwnika, wytworzonego według przykładu III i rozpuszczonego w 500 częściach

gorącej wody, zadaje się 2 częściami krystalicznego octanu sodowego i po dodaniu 30 części 10%-owego roztworu siarczanu miedziowego miesza w ciągu pół godziny w temperaturze 90—95°C. Wytrącony barwnik odsacza się i suszy; jest on ciemnym proszkiem, który w rozcieńczonym roztworze węglanu sodowego rozpuszcza się z szarym zabarwieniem i barwi bawełnę z kąpieli, zawierającej sól glauberską, na szare odcienie.

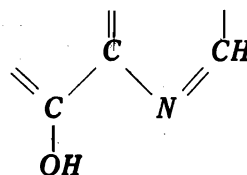
Przykład XI. Do kąpieli barwiariskiej, złożonej z 3000 części wody i zawierającej 1,5 części barwnika, jaki można otrzymać według przykładu III, a także 2 części bezwodnego węglanu sodowego, wprowadza się w temperaturze 50°C 100 części bawełny, podnosi temperaturę do 90°C, po upływie ¼ godziny dodaje się 30 części krystalicznego siarczanu sodowego i barwi w ciągu ¾ godziny w temperaturze 90—95°C. Następnie płucze się i traktuje w ciągu pół godziny w temperaturze 70—80°C świeżą kąpielą zawierającą 3 części krystalicznego siarczanu miedzi i 1 część 40%-owego kwasu octowego, następnie płucze jak zwykle, ewentualnie krótko mydli i wykańcza. Bawełna zostaje zabarwiona na trwałe szare odcienie.

Przykład XII. Do kąpieli barwiariskiej, złożonej z 2500 części wody i zawierającej 1 część barwnika, - jaki można otrzymać według przykładu I, oraz 3 części bezwodnego węglanu sodowego, w temperaturze 40°C wprowadza się 100 części bawełny, w ciągu 15 minut doprowadza do wrzenia, dodaje 30 części krystalicznego siarczanu sodowego i barwi w ciągu godziny w temperaturze 90°C. Następnie dodaje się

do tej kąpieli roztwór otrzymany z 1,5 części krystalicznego siarczanu miedzi, 2,5 części kwasu winowego, 100 części wody i takiej ilości ługu sodowego, żeby roztwór miał odczyn obojętny. Barwi się dalej w ciągu ¾ godziny w temperaturze 90°C, płucze i suszy jak zwykle. Bawełna zostaje zabarwiona na trwałe błękitne odcienie.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania barwników tris- i wieloazowych sposobami znanymi, znamienny tym, że do budowy tych barwników stosuje się co najmniej 1 składnik dwurdzeniowy, zawierający ugrupowanie atomów



charakteryzujące 8-oksychinolinę, i na te barwniki działa się ewentualnie środkami oddającymi metal.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że do budowy barwnika stosuje się takie składniki, jakie nadają barwnikowi większe powinowactwo do włókna roślinnego.

3. Sposób według zastrz. 1—2, znamienny tym, że do budowy barwnika stosuje się dalsze składniki zawierające grupy lakotwórcze.

Gesellschaft für Chemische
Industrie in Basel

Zastępca: inż. W. Zakrzewski
rzecznik patentowy