

24 maja 1928 r.

URZĄD PATENTOWY



C096 3/66

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 7450.

Kl. 22 ~~b~~

a, 3/66

Leopold Cassella & Co. Gesellschaft mit beschränkter Haftung
(Frankfurt n. M., Niemcy).

Sposób wyrobu barwników z szeregu antantronu.

Zgłoszono 6 listopada 1926 r.

Udzielono 27 kwietnia 1927 r.

Pierwszeństwo: 7 listopada 1925 r. dla zastrz. 1, 2 (Niemcy).

Według niemieckiego patentu 287250 bezpośrednie chlorowcowanie, a zwłaszcza bromowanie antantronu wymaga specjalnych warunków (ogrzewanie w zamkniętej rurze do 270 — 280° przy nadmiarze bromu), przyczem otrzymuje się mętny barwnik brunatno-czerwony o barwie nie nadającej się do technicznego użytku.

Według wynalazku stwierdzono, że można otrzymać barwniki o wielkiej wartości technicznej, barwiące w zakresie od barwy pomarańczowej do czerwonej, przyczem warunki wprowadzania chlorowców (chloru lub bromu, albo chloru i bromu) w drob-

nę antantronu mogą być znacznie dogodniejsze niż według wskazanego patentu.

Reakcja odpowiednia odbywa się przy znacznie niższej temperaturze i w obecności stosownego rozpuszczalnika o charakterze organicznym lub nieorganicznym, oraz z dodatkiem stosownego przenośnika jak jod, pięciochlorek antymonu, chlorek żelaza, tróchlorok jodu i t. d.

Chlorowcowanie odbywa się pod wpływem samego chloru i bromu albo po działaniem takich związków, które w czasie reakcji wydzielają chlor i brom; więc np. chlorek siarczany, pięciochlorek antymo-

nu, chlorki siarki, lub podchlorki w obecności jakiegos kwasu nieorganicznego, albo chlorany w obecności kwasu solnego, wodorotlenków bromu i chloru, dwutlenku wodoru i t. d.

Jako nieorganiczne rozpuszczalniki mogą służyć: silnie stężony kwas siarkowy, oleum kwas chloro-sulfonowy, chlorek siarczyny i tlenkowy, chlorki siarki i t. d., natomiast organicznymi rozpuszczalnikami mogą być także związki, które w danych warunkach reakcji nie są wrażliwe na działanie związków chlorowcowych, więc np. chlorowcowane lub azotowane węglowodory aromatyczne.

Jako rozpuszczalnik może także służyć sam chlorowciec o ile jest w nadmiarze; np. bromowanie antantronu udaje się bardzo dobrze, jeżeli nadmiar bromu działa na drobno rozdzielony antantron, przyczem brom może być użyty w stanie ciekłym lub w postaci pary.

Dotychczasowe próby wykazały, że najcenniejsze produkty otrzymuje się prowadząc proces w ten sposób, że w drobinę antantronu wchodziły w przybliżeniu dwie osłony chlorowca.

Barwniki otrzymane nowym sposobem mają w stanie suchym postać proszków o barwie żółtej, pomarańczowej do czerwonej, są trudno rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych o wysokiej temperaturze wrzenia, natomiast łatwo się rozpuszczają w stężonym kwasie siarkowym przybierając błyszczącą barwę zieloną; z alkalicznym podsiarczynem dają barwnik fioletowy, który nadaje roślinnym włóknom barwę żółto-pomarańczową do czerwonej, przyczem barwy te są bardzo żywe i trwałe, tak że przewyższają pod tym względem wszystkie barwniki znane.

Przykład 1. 1 część antantronu rozpuszcza się w 20 częściach nitrobenzolu, lub w innym stosowniejszym rozpuszczalniku organicznym, np. w silnie nachloro-

wanym benzolu. Potem dodaje się 3 części bromu i mieszając ogrzewa do 160° tak długo, aż przestanie się wydzielać kwas bromowodorowy. W celu zakończenia reakcji ogrzewa się krótko aż do zagotowania. Po ochłodzeniu odfiltruje się wydzielony barwnik, wypłókuje się użytym rozpuszczalnikiem i spirytusem, a potem suszy; otrzymany barwnik jest błyszczącym czerwonym proszkiem, rozpuszczalnym w stężonym kwasie siarkowym, w którym przybiera błyszczącą barwę zieloną. W kadzi ma barwę fioletową i zabarwia roślinne włókna bardzo równomiernie, przyczem włókna te przy rozwieszeniu lub namydłaniu zmieniają barwę na pomarańczową, odznaczającą się połyskiem i pięknnością.

Przykład 2. 3 części antantronu rozpuszcza się w około 100 częściach kwasu siarkowego 66° Bé, potem dodaje się 0,1 część jodu i 3—6 części bromu, poczem ogrzewa się ten roztwór przez kilka godzin do około 30—100°. Po ukończonej reakcji zlewa się wszystko na lód, filtruje i wypłókuje oddzielony barwnik, przyczem ewentualnie usuwa się zwykłym sposobem przyczepiony brom. Otrzymany barwnik ma własności analogiczne jak barwnik poprzedniego przykładu.

Przykład 3. 1 część antantronu rozpuszcza się w około 30 częściach trójchlorku benzolu, lub w innym stosownym rozpuszczalniku organicznym, poczem ogrzewa się mieszaninę do około 160° i wprowadza w nią prąd chloru. Żółta barwa antantronu przemienia się w czasie reakcji na pomarańczową i gdy jej intensywność przestaje wzrastać to znaczy, że reakcja jest ukończona. Wtedy chłodzi się produkt, odfiltruje pozostałość, którą się potem płóczy trójchlorkiem benzolu i następnie spirytusem, a wreszcie suszy. Otrzymany barwnik jest pomarańczowo-czerwonym proszkiem, który rozpuszczony w stężonym kwasie siarkowym ma barwę czysto zieloną. Kadź

jest fioletowa i zabarwia roślinne włókna w tym samym tonie, który po rozwieszeniu lub namydleniu włókien przechodzi w kolor żółto-pomarańczowy.

Przykład 4. Do zawiesiny 1 części antantronu w około 25 częściach chlorku siarczowego, ogrzanego do około 60°, wprowadza się prąd chloru, najlepiej w obecności stosownego przenośnika np. 0,1 części jodu. Pierwotna żółta barwa antantronu zamienia się na pomarańczową. Gdy intensywność pomarańczowego zabarwienia przestaje wzrastać, to całą masę oziębia się, przesącza a pozostałość płocze się i suszy. Otrzymany produkt ma podobne własności jak barwnik opisany w poprzednim przykładzie.

Jeżeli się rozpuści antantron w kwasie chlorosulfonowym, doda nieco jodu i przeprowadza chlor przy ogrzaniu do temperatury nie przewyższającej 15° to otrzymuje się taki sam wynik.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wyrobu barwników kadziowych o barwie pomarańczowej do czerwonej, znamieny tem, że antantron przerabia się z chlorowcami lub z związkami oddającymi chlorowce, ogrzewając je do umiarkowanych temperatur w obecności przenośników chlorowców.

2. Sposób według zastrz. 1, znamien-

ny tem, że antantron rozpuszczony w stosownym rozpuszczalniku przerabia się przy słabem ogrzaniu zapomocą halogenów, lub związków oddających halogeny, szczególnie w obecności przenośników chlorowców.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tem, że jako rozpuszczalnika używa się nadmiaru chlorowców lub związków oddających chlorowce.

4. Sposób wyrobu barwników kadziowych, o barwie żółto pomarańczowej według zastrz. 1—3, znamieny tem, że jako chlorowca lub związku oddającego chlor używa się chloru lub środków chlorujących.

5. Sposób wyrobu pomarańczowych barwników kadziowych według zastrz. 1—3, znamieny tem, że jako chlorowców lub związków oddających chlorowce, używa się chloru lub środka chlorującego i bromu w dowolnej kolejności.

6. Sposób wyrobu barwników kadziowych czerwono-pomarańczowych według zastrz. 1—3, znamieny tem, że jako chlorowiec lub związek oddający chlorowiec, służy brom lub jakiś środek bromujący.

Leopold Cassella & Co.
Gesellschaft mit beschränkter
Haftung.
Zastępca: Dr. inż. M. Kryzan,
rzecznik patentowy.