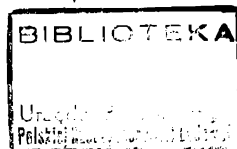


Warszawa, 6 kwietnia 1937 r.

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 24548.

Kl. 8 m, 10/03.

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

Sposób farbowania skór.

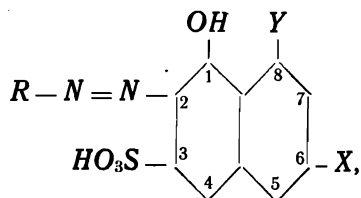
Zgłoszono 7 listopada 1934 r.

Udzielono 18 lutego 1937 r.

Pierwszeństwo: 18 listopada 1933 r. (Niemcy).

Barwniki azowe stosowane do barwienia włókien roślinnych i zwierzęcych, zastosowane jako barwniki do skór, zwłaszcza do skór chromowych, wykazują tę wielką wadę, że barwią zaledwie powierzchnię, nie mogą natomiast wnikać w głąb skóry. Tak ufarbowane skóry posiadają niezabarwione miejsca przekroju i przy wszelkim skaleczeniu lub starciu wskutek zużycia ujawnia się na zewnątrz niezabarwiony miąższ skóry. Znane są nieliczne barwniki, które głęboko wnikają w skórę albo mogą przefarbować skórę chromową w całym przekroju, np. żółte barwniki jednoazowe otrzymane ze zdwuazowanego kwasu 2 - chloro - 4 - amino - 1 - metylo - benzeno - 6 - sulfonowego i rezorcyny, jej produktów podstawienia i homologów.

Obecnie stwierdzono, że w obszernej klasie kwaśnych barwników jednoazowych wywodzących się od α - naftolu istnieją liczne barwniki wykazujące prawie bez wyjątku zdolność całkowitego albo prawie całkowitego farbowania skór chromowych. Wszystkie te barwniki są zbudowane według wzoru następującego:



w którym

X oznacza wodór, grupę aminową albo sulfonową;

Y — wodór, grupę aminową albo wodorotlenową, chlorowiec, grupę sulfonową, jej amid albo dwualkyloamid, przy czym przynajmniej albo X albo Y musi być podstawnikiem różnym od wodoru;

R — oznacza dowolnie jedno- lub kilkakrotnie podstawioną resztę benzenową, w której musi się znajdować jedna lub kilka grup aminowych, sulfonowych lub alkylo- wanych wodorotlenowych, jeśli w reszcie benzenowej znajduje się jedna lub większa liczba grup nitrowych albo jeden lub kilka chlorowców.

Tym samym, jako składniki dwuazowe nie wchodzi pod uwagę wszelkie chlorowco- lub nitropochodne niesulfonowanych jednoamin, o ile nie są one podstawione jeszcze grupami oksyalkylowymi. Do tych wyjątków należą ponadto niektóre jedno- lub wielochloroaniliny, jedno lub wielonitroaniliny, nitrotoluidyny, nitroanizydyny, nitrofenetydyny, nitrokrezydyny i t. d.

Podobne barwniki azowe stosowane do- tychczas do barwienia skór, np. kwas anilino-, *m* - ksyldyno-, albo *a* - naftyloamino- azo - 2 - oksynaftaleno - 3,6 - dwusulfono- wy albo kwas naftionoazo - 2 - oksynafta- leno - 6 - sulfonowy mogą zabarwić skórę chromową zaledwie powierzchownie, w przeciwieństwie do nowych barwników zdolnych do głębokiego przenikania w głąb skóry.

Barwniki te można stosować w sposób następujący.

Zobojętnione skóry farbuje się w kadzi ze 150 — 200% wody w temperaturze 65°C. Naczynie wprawia się w ruch, a roz- twór farby doprowadza się przez pustą oś. Po 45 minutach dodaje się środka natłus- czającego i porusza przez dalsze 45 minut. W przypadku skór bardzo ciężkich należy czas farbowania odpowiednio przedłużyć. Naogół, aby osiągnąć mocne zabarwienia, wystarcza 1 — 2% barwnika w stosunku do wagi skóry.

Przykład I. 107 części wagowych 3 -

amino - 1 - metylobenzenu przeprowadza się w zwykły sposób w związek dwuazowy. Związek ten w temperaturze 0°C miesza- jąc wprowadza się powoli do zadanego nadmiarem sody roztworu 239 części kwa- su 6 - amino - 1 - oksynaftaleno - 3 - sulfo- nowego. Po kilkogodzinym mieszaniu o- grzewa się i wysala solą kuchenną użytą w ilości 15% w stosunku do objętości; wy- dzielony barwnik odsącza się i suszy. Sta- nowi on ciemny proszek zdolny do głębo- kiego farbowania skóry chromowej na moc- ny kolor czerwono-brunatny według powy- żej podanego przepisu farbowania.

Przykład II. 203 części wagowe kwa- su 4 - amino - 1 - metoksybenzeno - 2 - sul- fonowego wytworzonego przez sulfonowa- nie 4 - amino - 1 - metoksybenzeno dwu- azuje się w sposób zwykły. Roztwór zwią- ku dwuazowego w temperaturze 0°C łączy się z roztworem 304 części wagowych kwa- su 1 - oksynaftaleno - 3,8 - dwusulfono- wego zawierającego tyle sody, żeby odczyn pozostał wyraźnie alkaliczny aż do zakoń- czenia sprzęgania. Wytrącony częściowo barwnik przeprowadza się do roztworu przez ogrzanie i wysala solą. Po wysusze- niu stanowi on krystaliczny ciemnoczerwo- ny proszek barwiący skórę chromową z od- cieniem mocnoczerwonym.

Przykład III. 260 części wagowych kwasu 2 - amino - 5 - *N* - etylooksyetylo- aminobenzeno - 1 - sulfonowego dwuazuje się w sposób zwykły. Roztwór ten w tem- peraturze 0°C wprowadza się do roztworu 304 części wagowych kwasu 1 - oksynafta- leno - 3,8 - dwusulfonowego zawierającego tyle sody, żeby odczyn jego pozostawał stale wyraźnie alkaliczny. Jeśli sprzęganie przebiega powoli, to dobrze jest dodawać pirydyny. Po zniknięciu związku dwuazo- wego wysala się na gorąco. Barwnik wy- dzielony w postaci krystalicznej wyosabia- się jak zwykle. Farbuje on skórę chromową mocno i całkowicie na odcienie ciemnobłę- kitne.

Przykład IV. 244 części wagowe kwasu 5 - dwuetyloamino - 2 - aminobenzeno - 1 - sulfonowego dwuazuje się jak zwykle i w temperaturze 0° — 10°C sprzęga się w roztworze sody w obecności pirydyny z 338,5 części kwasu 8 - chloro - 1 - oksynaftaleno - 3,6 - dwusulfonowego. Barwnik przerabia się, jak podano wyżej. Jest on ciemnobłękitnym proszkiem, który skórę chromową barwi w odcieniach ciemnobłękitnych.

Przykład V. 229 części wagowych kwasu 2 - etyloamino - 5 - amino - 1 - me-

tylobenzeno - 4 - sulfonowego po zdwuazowaniu łączy się z 303 częściami amidu kwasu 1 - oksy - 3 - sulfonaftaleno - 8 - sulfonowego w roztworze zawierającym tyle amoniaku, żeby odczyn pozostawał stale wyraźnie alkaliczny. Po skończonym wytwarzaniu barwnika wysala się solą kuchenną użytą w ilości 20% w stosunku do objętości i przerabia wydzielony barwnik krystaliczny. Skóra chromowa zostaje całkowicie przeniknięta tym barwnikiem, tak iż przekrój jej jest zabarwiony równomiernie na błękitno.

B a r w n i k		Zabarwienie skóry	
Składnik dwuazowy	Składnik azowy	Na powierzchni	Wewnątrz
1) anilina	kwas 6 - amino - 1 - oksynaftaleno - 3 - sulfonowy	żółto-brunatne	żółto-brunatne
2) 2 - amino - 1 - metylobenzen	kwas 1 - oksynaftaleno - 3,6,8 - trójsulfonowy	czerwone	czerwone
3) 3 - amino - 1 - metylobenzen	kwas 6 - amino - 1 - oksynaftaleno - 3 - sulfonowy	brunatno-pomarańczowe	czerwono-brunatne
4) 2 - amino - 1,4 - dwumetylobenzen	kwas 1 - oksynaftaleno - 3,6,8 - trójsulfonowy	czystoczerwone	czerwone
5) 1 - etyloamino - 4 - aminobenzen	kwas 1 - oksynaftaleno - 3,8 - dwusulfonowy	brudnofioletowe	ciemnofioletowe
6) 1 - etyloamino - 4 - aminobenzen	kwas 8 - amino - 1 - oksynaftaleno - 3,6 - dwusulfonowy	ciemnobłękitne	błękitne
7) 1 - etyloamino - 4 - aminobenzen	kwas 8 - amino - 1 - oksynaftaleno - 3 - sulfonowy	głęboko-brunatne	jasno-brunatne
8) 1 - dwuetyloamino - 4 - aminobenzen	kwas 1 - oksynaftaleno - 3,6 - dwusulfonowy	błękitne	głębokobłękitne
9) 1 - dwuetyloamino - 4 - aminobenzen	kwas 8 - chloro - 1 - oksynaftaleno - 3,6 - dwusulfonowy	fioletowoczarne	błękitne

B a r w n i k		Zabarwienie skóry	
Składnik dwuazowy	Składnik azowy	Na powierzchni	Wewnątrz
10) 1 - dwuetyloamino - 4 - - aminobenzen	kwas 8 - amino - 1 - oksy- naftaleno - 3,6 - dwusul- fonowy	błękitne	blado- błękitne
11) 1 - dwuetyloamino - 3 - - chloro - 4 - amino- benzen	kwas 1 - oksynaftaleno - - 3,8 - dwusulfonowy	błękitno- fioletowe	błękitno- fioletowe
12) 1 - dwuetyloamino - 2 - - chloro - 4 - amino- benzen	dwumetyloamid kwasu 1 - - oksy - 3 - sulfonaftale- no - 8 - sulfonowego	fioletowo- błękitne	fioletowo- błękitne
13) 1 - dwuetyloamino - 3 - - chloro - 4 - amino- benzen	kwas 1 - oksynaftaleno - - 3,8 - dwusulfonowy	czyste bordo- czerwone	głębokie bordo- czerwone
14) 1 - dwuetyloamino - 3 - - chloro - 4 - amino- benzen	kwas 1 - oksynaftaleno - - 3,6 - dwusulfonowy	bordo- czerwone	bordo- czerwone
15) 1 - dwuetyloamino - 3 - - chloro - 4 - amino- benzen	amid kwasu 1 - oksynafta- leno - 3 - sulfo - 8 - sulfo- nowego	czerwono- fioletowe	czerwono- fioletowe
16) 1 - dwumetyloamino - - 3 - chloro - 4 - ami- nobenzen	kwas 6 - amino - 1 - oksy- naftaleno - 3 - sulfonowy	czerwonoawo- brunatne	płowo- brunatne
17) 4 - chloro - 5 - ami- no - 2 - acetylo - ami- no - 1 - metoksyben- zen	kwas 1 - oksynaftaleno - 3,6 - dwusulfonowy	czyste bordo- czerwone	bordo- czerwone
18) 1 - etylooksyetyloami- no - 4 - aminobenzen	kwas 8 - chloro - 1 - oksy- naftaleno - 3,6 - dwusul- fonowy	czysto- błękitne	błękitne
19) 2 - amino - 1 - (β , γ - - dwuoksypropylo) - - oksybenzen	kwas 1 - oksynaftaleno - - 3,8 - dwusulfonowy	mocne czysto- czerwone	mocne czerwone

B a r w n i k		Zabarwienie skóry	
Składnik dwuazowy	Składnik azowy	Na powierzchni	Wewnątrz
20) 2 - amino - 1 - (β , γ - - dwuoksypropylo) - - oksybenzen	kwask 8 - chloro - 1 - oksy- naftaleno - 3,6 - dwusul- fonowy	czysto- czerwone	mocno- czerwone
21) 2 - amino - 1 - (β , γ - - dwuoksypropylo) - - oksybenzen	kwask 6 - amino - 1 - oksy- naftaleno - 3 - sulfonowy	pomarań- czowo- brunatne	brunatno- pomarańczowe
22) 3 - amino - 4 - (β , γ - - dwuoksypropylook- sy) - 1 - metylobenzen	kwask 1 - oksynaftaleno - - 3,8 - dwusulfonowy	czerwone	głębokie czysto- czerwone
23) 3 - amino - 4 - (β , γ - - dwuoksypropylook- sy) - 1 - metylobenzen	amid kwasu 1 - oksy - 3 - - naftaleno - 6 - sulfono- wego	błękitno- czerwone	błękitno- czerwone
24) 3 - amino - 4 - (β , γ - - dwuoksypropylook- sy) - 1 - metylobenzen	dwumetyloamid kwasu 1- - oksy - 3 - sulfo - 8 - na- ftaleno sulfonowego	błękitno- czerwone	błękitno- czerwone
25) 3 - amino - 4 - (β , γ - - dwuoksypropylook- sy) - 1 - metylobenzen	kwask 1 - oksynaftaleno - - 3,6,8 - trójsulfonowy	płowo- czerwone	błękitno- czerwone
26) 3 - amino - 4 - (β , γ - - dwuoksypropylook- sy) - 1 - metylobenzen	kwask 8 - chloro - 1 - oksy- naftaleno - 3,6 - dwusul- fonowy	błękitno- czerwone	błękitno- czerwone
27) 3 - amino - 4 - (β , γ - - dwuoksypropylook- sy) - 1 - metylobenzen	kwask 8 - acetyloamino - - 1 - oksynaftaleno - 3,6 - - dwusulfonowy	błękitno- czerwone	błękitno- czerwone
28) 3 - amino - 4 - (β , γ - - dwuoksypropylook- sy) - 1 - metylobenzen	kwask 8 - amino - 1 - oksy- naftaleno - 3,6 - dwusul- fonowy	czyste czerwono- fioletowe	głębokie czerwono- fioletowe
29) 3 - amino - 4 - (β , γ - - dwuoksypropylook- sy) - 1 - metylobenzen	kwask 1,8 - dwuoksynafta- leno - 3,6 - dwusulfonowy	czerwono- fioletowe	czerwono- fioletowe
30) 3 - amino - 4 - (β , γ - - dwuoksypropylook- sy) - 1 - metylobenzen	kwask 6 - amino - 1 - oksy- naftaleno - 3 - sulfonowy	ciemno- czerwone	czerwone

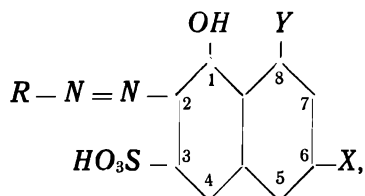
B a r w n i k		Zabarwienie skóry	
Składnik dwuazowy	Składnik azowy	Na powierzchni	Wewnątrz
31) 4 - amino - 1 - (β , γ - - dwuoksypropylooksy) - benzen	kwasy 1 - oksynaftaleno - - 3,8 - dwusulfonowy	czerwone	czerwone
32) 4 - amino - 1 - (β , γ - - dwuoksypropylo) - oksybenzen	kwasy 1 - oksynaftaleno - - 3,6 - dwusulfonowy	czerwone	czerwone
33) 4 - amino - 1 - (β , γ - - dwuoksypropylo) - oksybenzen	kwasy 8 - amino - 1 - oksy- naftaleno - 3,6 - dwusul- fonowy	czyste czerwono- fioletowe	czerwono- fioletowe
34) 4 - chloro - 2 amino - - 1 - (β , γ - dwuoksy- propylo) - oksybenzen	kwasy 1 - oksynaftaleno - - 3,6 - dwusulfonowy	czerwone	czerwone
35) 4 - chloro - 2 - amino - - 1 - (β , γ - dwuoksy- propylo) - oksybenzen	kwasy 1 - oksynaftaleno - - 3,6,8 - trójsulfonowy	śląkitno- czerwone	śląkitno- czerwone
36) 3 - nitro - 1,4 - dwu- aminobenzen	kwasy 1 - oksynaftaleno - - 3,8 - dwusulfonowy	mocne czerwono- brunatne	mocne czerwono- brunatne
37) 4 - nitro - 2 - amino - - 1 - oksyetoksybenzen	kwasy 1 - oksynaftaleno - - 3,6,8 - trójsulfonowy	płowo- czerwone	mocno- czerwone
38) ester siarkowy 3 - a- mino - 4 - (β , γ - dwu- oksypropylooksy) - 1 - - metylobenzenu	kwasy 1 - oksynaftaleno - - 3,8 - dwusulfonowy	płowo- czerwone	głęboko- czerwone
39) kwasy 4 - aminobenze- no - 1 - sulfonowy	kwasy 1 - oksynaftaleno - - 3,8 - dwusulfonowy	łososiowo- czerwone	mocno- czerwono- pomarańczowe
40) kwasy 4 - aminobenze- no - 1 - sulfonowy	dwumetyloamid kwasu 1- - cksy - 3 - sulfonaftaleno- - 8 - sulfonowego	ślądopoma- rańczowe	pomarań- czowo- żółte
41) kwasy 2 - amino - 1 - - metoksybenzeno - 4 - sulfonowy	kwasy 1 - oksynaftaleno - - 3,8 - dwusulfonowy	czysto- czerwone	mocno- czerwone

B a r w n i k		Zabarwienie skóry	
Składnik dwuazowy	Składnik azowy	Na powierzchni	Wewnątrz
42) kwas 4 - amino - 1 - - metoksybenzeno - 2 - sulfonowy	kwas 1 - oksynaftaleno - - 3,8 - dwusulfonowy	błękitnawo- czerwone	mocno- czerwone
43) kwas 4 - amino - 1 - - metoksybenzeno - 2 - sulfonowy	kwas 8 - chloro - 1 - oksy- naftaleno - 3,6 - dwusul- fonowy	czysto- czerwone	mocno- czerwone
44) kwas 4 - chloro - 3 - - aminobenzeno - 1 - sulfonowy	kwas 1 - oksynaftaleno - - 3,8 - dwusulfonowy	łososiowo- czerwone	mocne czerwono- pomarańczowe
45) kwas 4 - nitro - 2 - a- minobenzeno - 1 - sul- fonowy	kwas 1 - oksynaftaleno - - 3,8 - dwusulfonowy	płowe brunatno- żółte	mocne brunatno- żółte
46) kwas 5 - nitro - 2 - a- minobenzeno - 1 - sul- fonowy	kwas 1 - oksynaftaleno - - 3,8 - dwusulfonowy	ochrowo- żółte	głębokie brunatnawo- żółte
47) kwas 4 - amino - 1 - o- ksybenzeno - 2 - sulfo- nowy	kwas 1 - oksynaftaleno - - 3,8 - dwusulfonowy	czyste bordo- czerwone	głębokie bordo- czerwone
48) kwas 5 - dwuetyloami- nobenzeno - 1 - sulfo- nowy	amid kwasu 1 - oksy - 3 - - sulfonaftaleno - 8 - sul- fonowego	czysto- błękitne	głębokie błękitne
49) kwas 5 - dwuetyloami- no - 2 - aminobenze- no - 1 - sulfonowy	kwas 8 - chloro - 1 - oksy- naftaleno - 3,6 - dwusul- fonowy	blade czysto- błękitne	głębokie czysto błękitne
50) kwas 2 - etyloamino - - 5 - amino - 1 - mety- lobenzeno - 4 - sulfo- nowy	kwas 1 - oksynaftaleno - - 3,8 - dwusulfonowy	blade błękitne z odcieniem czerwonym	mocne błękitne
51) kwas 2 - etyloamino - - 5 - amino - 1 - mety- lobenzeno - 4 - sulfo- nowy	amid kwasu 1 - oksyna- ftaleno - 3 - sulfo - 8 - sul- fonowego	czerwono- błękitne	głęboko- błękitne

B a r w n i k		Zabarwienie skóry	
Składnik dwuazowy	Składnik azowy	Na powierzchni	Wewnątrz
52) kwas 2 - etyloamino - - 5 - amino - 1 - mety- lobenzeno - 4 - sulfo- nowy	kwas 8 - amino - 1 - oksy- naftaleno - 3,6 - dwusul- fonowy	czerwonawo- błękitne	błękitne
53) kwas 2 - etyloamino - - 5 - amino - 1 - mety- lobenzeno - 4 - sulfo- nowy	kwas 6 - amino - 1 - oksy- naftaleno - 3 - sulfonowy	bordo- czerwone	bordo- czerwone
54) kwas 3 - chloro - 5 - - dwumetyloaminoben- zeno - 1 - sulfonowy	kwas 1 - oksynaftaleno - - 3,8 - dwusulfonowy	czyste bordo- czerwone	głębokie bordo- czerwone
55) kwas 5 - dwuetyloami- no - 2 - amino - 1 - me- toksybenzeno - 3 - sul- fonowy	kwas 1 - oksynaftaleno - - 3,8 - dwusulfonowy	bordo- czerwone	bordo- czerwone
56) kwas 5 - dwuetyloami- no - 2 - amino - 1 - me- toksybenzeno - 3 - sul- fonowy	kwas 1 - oksynaftaleno - - 3,6 - dwusulfonowy	bordo- czerwone	głębokie bordo- czerwone
57) kwas 2 - amino - 5 - - dwuoksyetyloamino- benzeno - 1 - sulfono- wy	kwas 1 - oksynaftaleno - - 3,8 - dwusulfonowy	czysto- błękitne	głęboko- błękitne
58) kwas 2 - amino - 5 - - N - etylooksyetylo- aminobenzeno - 1 - sul- fonowy	kwas 1 - oksynaftaleno - - 3,8 - dwusulfonowy	czerwonawo- błękitne	głęboko- błękitne
59) kwas 2 - amino - 5 - - N - etylooksyetylo- aminobenzeno - 1 - - sulfonowy	kwas 8 - amino - 1 - oksy- naftaleno - 3,6 - dwusul- fonowy	czysto- błękitne	błękitne
60) kwas 2 - amino - 5 - - N - etylooksyetylo- aminobenzeno - 1 - - sulfonowy	kwas 6 - amino - 1 - oksy- naftaleno - 3 - sulfonowy	czerwono- fioletowe	ciemno- fioletowe

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób farbowania skór, znamienny tym, że jako barwniki kwaśne stosuje się związki jednoazowe o wzorze



w którym

R oznacza dowolnie jedno- lub wielokrotnie podstawioną resztę benzenową, która musi zawierać jedną lub kilka grup

aminowych, sulfonowych lub oksyalkylowanych wodorotlenowych, jeśli w reszcie benzenowej znajdują się grupy nitrowe lub chlorowcowe,

X oznacza wodór, grupę aminową albo sulfonową,

Y oznacza wodór, grupę aminową lub wodorotlenową, chlorowiec, grupę sulfonową, jej amid albo dwualkyloamid, przy czym miejsce *X* i *Y* musi być co najmniej raz podstawione podstawnikiem różnym od wodoru.

J. R. Geigy A. - G.

Zastępca: Inż. dypl. M. Zoch,
rzecznik patentowy.