

Warszawa, 8 sierpnia 1936 r.

URZĄD PATENTOWY



C 096 45/16

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 23137.

Kl. 22 a, ~~2~~ 45/16

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel
(Bazylea, Szwajcarja).

Sposób wytwarzania barwników, zawierających chrom.

Zgłoszono 30 marca 1934 r.

Udzielono 23 kwietnia 1936 r.

Pierwszeństwo: 3 kwietnia 1933 r. (Szwajcarja).

Wykryto, że można otrzymywać barwniki, zawierające chrom, z barwników azowych, wytworzonych przez sprzężenie dwuazowanych kwasów o-oksyaminonaftaleno-sulfonowych, niezawierających grupy nitrowej, z 2-oksynaftalenem, jeżeli te barwniki azowe poddaje się działaniu alkalicznych środków chromujących i związków organicznych, zawierających grupy hydroksylowe.

Do wytwarzania barwników azowych, służących w sposobie niniejszym jako produkty wyjściowe, można stosować np. dwuazowany kwas 1-amino-2-oksynaftaleno-4-

sulfonowy; dwuazowany kwas 2-amino-1-oksynaftaleno-4-sulfonowy; dwuazowany kwas 1-amino-2-oksynaftaleno-4,8-dwusulfonowy; dwuazowany kwas chloro- względnie bromo-1-amino-2-oksynaftaleno-4-sulfonowy; 2-oksynaftalen, jak również jego produkty podstawienia, jak np. chloro-, bromo-, metylo- i alkoksy-2-oksynaftalen.

Traktowanie barwników azowych alkalicznymi środkami chromującymi i związkami organicznymi, zawierającymi grupy hydroksylowe, jak np. wielowartościowymi alkoholami i fenolami (np. gliceryną, kwasem galusowym), garbnikami, różnego ro-

dzaju cukrami, pochodniami błonnika (np. ługami siarczynowymi), jak również materiałami ligninowymi, można przeprowadzić w ten sposób, iż sole chromowe i nadmiar roztworu wodorotlenku potasowego, jak np. ługu sodowego i potasowego, ogrzewa się wraz ze związkami organicznymi, zawierającymi grupy hydroksylowe, i barwnikami azowymi w naczyniach otwartych lub pod ciśnieniem w obecności lub w nieobecności odpowiednich dodatków, np. rozpuszczalnych soli nieorganicznych lub organicznych i innych substancji. Pod względem zdolności barwienia barwników azowych, zawierających chrom i otrzymywanych według sposobu niniejszego, jest szczególnie korzystny sposób prowadzenia pracy, według którego na barwniki azowe działa się związkami zespolonymi, tworzącymi się przez działanie związków organicznych, zawierających grupy hydroksylowe, na alkaliczne zawiesiny wodorotlenku chromowego.

Stosunek ilości barwników azowych do ilości alkalicznych środków chromujących, jak również i stosunek ilościowy tych środków do ilości związków organicznych, zawierających grupy hydroksylowe, może się wahać w szerokich granicach; ponadto można również zmieniać w sposób najrozmaitszy czas trwania obróbki, jak również stężenie ługów potasowych.

Zawierające chrom barwniki, barwiące włókna zwierzęce na odcienie błękitu marynarskiego, jakie można otrzymać według sposobu niniejszego, barwią zarówno z kąpeli kwasu siarkowego, jak również, co jest szczególnie korzystne, sposobem według patentu Nr 20068, lub z kąpeli farbiarskich, zawierających oprócz kwasów nieorganicznych również i kwasy aromatyczne. Te, zawierające chrom barwniki, w przeciwieństwie do znanych dotychczas barwników tej grupy, barwiących włókna zwierzęce na odcienie podobne, dają równomierne wybarwienia również w przy-

padku wytwarzania odcieni mocnych i są trwałe pod każdym względem, zwłaszcza są odporne na tarcie. Zapomocą sposobu według wynalazku niniejszego udało się przeprowadzić bardzo tanie produkty, niebiesko barwiące, znane jako barwniki azowe, otrzymywane z dwuazowanych kwasów o-oksyaminonaftalenosulfonowych, nie zawierających grup nitrowych, i oksynaftalenów, w bardzo tanie związki chromowe, barwiące trwale na kolor błękitu marynarskiego, co według znanych sposobów chromowania, stosowanych do barwników tej grupy, było dotychczas niemożliwe.

Przykład I. Do roztworu chrominu w glicerynie, otrzymanego z 25,6 części wagowych Cr_2O_3 w postaci 11,5%-owej pasty wodorotlenku chromowego, 120 części wagowych wodorotlenku potasowego (90%-owego) i 43 części wagowych gliceryny (90%-owej), dodaje się po ochłodzeniu do 40—50°C, mieszając, 208 części wagowych (w postaci 30%-owej pasty) barwnika azowego, otrzymanego przez sprzężenie dwuazowanego kwasu 1-amino-2-oksy-naftaleno-4-sulfonowego z 2-oksy-naftalenum (jego solą jednosodową). Z początku ogrzewa się mieszaninę reakcyjną powoli, mieszając, w temperaturze 75—80°C i temperaturę tę utrzymuje w ciągu 3 godzin, poczem ogrzewa się ją w ciągu 6 — 8 godzin w temperaturze 80 — 85°C. Następnie rozcieńcza się ją wodą do 3000 części objętościowych, zubożając, mieszając dokładnie, 10%-owym roztworem kwasu solnego, nastawia kwasem mrówkowym do odczynu słabo kwaśnego względem lakmusu i po odsączeniu nieznacznych ilości zanieczyszczeń odparowuje w próżni do sucha.

Otrzymany barwnik chromowany barwi wełnę z kąpeli kwasu organicznego i siarkowego na odcienie błękitu marynarskiego o wybitnej odporności i dobrej barwie w świetle sztucznym (wieczorowym).

Barwniki chromowane, zachowujące się podobnie pod względem farbiarskim, moż-

na otrzymać, stosując zamiast barwnika azowego, wytworzonego przez sprzężenie dwuazowanego kwasu 1-amino-2-oksynaftaleno-4-sulfonowego z 2-oksynaftalenem, barwniki azowe, wytworzone z kwasu chloro- względnie bromo-1-amino-2-oksynaftaleno-4-sulfonowego i 2-oksynaftalenu.

Przykład II. W 135 częściach wagowych ługu sodowego (30% -owego) rozpuszcza się, po dodaniu 6 części wagowych cukru, 54,3 części wagowych pasty wodorotlenku chromowego o zawartości 14% Cr_2O_3 , odpowiadającej 7,6 częściom wagowym Cr_2O_3 , w temperaturze 80—90°C. Po ochłodzeniu do 50°C dodaje się w postaci około 30% -owej pasty 41,6 części wagowych barwnika azowego, otrzymanego przez sprzężenie dwuazowanego kwasu 1-amino-2-oksynaftaleno-4-sulfonowego z 2-oksynaftalenem (jego solą jednosodową) i, mieszając, ogrzewa w ciągu 2 godzin w temperaturze 75—80°C, poczem w ciągu 8 godzin w temperaturze 85—90°C. Niebiesko zabarwioną mieszaninę reakcyjną następnie rozcieńcza się zimną wodą do około 500 części objętościowych, zubożając ostrożnie 10% -owym roztworem kwasu solnego, następnie zakwasza 5 częściami wagowymi kwasu mrówkowego, odsącza od nadmiaru chromu i barwnik, zawierający chrom, wysala.

Otrzymany barwnik rozpuszcza się bardzo łatwo w wodzie, dając roztwór czarno-niebieski; barwi on wełnę z kąpieli kwasu organicznego i siarkowego na odcienie błękitu marynarskiego o bardzo dobrej odporności.

Przykład III. Do 675 części wagowych pasty z barwnika azowego, wytworzonego przez sprzężenie dwuazowanego kwasu 1-amino-2-oksynaftaleno-4-sulfonowego z 2-oksynaftalenem, zawierającej 138,6 części wagowych barwnika, dodaje się 50 części wagowych 30% -owego ługu sodowego. W międzyczasie przygotowuje się roztwór chrominu w sposób następujący. Mieszaninę 42 części wagowych 90% -owego roz-

tworu wodorotlenku potasowego i 90 części wagowych 30% -owego ługu sodowego dodaje się do 12% -owej pasty wodorotlenku chromowego, zawierającej 19,0 części wagowych Cr_2O_3 , i rozpuszcza w temperaturze 60—70°C. Do mieszaniny reakcyjnej dodaje się ponadto 35 części wagowych siarczynowego ługu błonnika i mieszaninę wytworzoną wlewa, mieszając, do roztworu barwnika. Po dodaniu 46 części wagowych krystalicznego octanu sodowego powstałą mieszaninę ogrzewa się, mieszając, początkowo w ciągu około 3 godzin w temperaturze 75—80°C, poczem w ciągu 3 godzin w temperaturze 90—100°C. Utworzony roztwór niebieskawo-czarny rozcieńcza się taką samą objętością wody, zubożając 5—10% -owym kwasem mineralnym i po odsączeniu nieznacznych ilości zanieczyszczeń odparowuje w próżni do sucha. Powstały związek chromowy jest to niebiesko-szary proszek, który rozpuszcza się w wodzie, dając roztwór, zabarwiony niebiesko o czerwonym dichroizmie. W 10% -owym roztworze sody i 10% -owym ługu sodowym barwnik rozpuszcza się (w ługu sodowym trudno), dając również roztwór, zabarwiony niebiesko.

Przykład IV. Do świeżo przygotowanego roztworu chrominu potasowego, otrzymanego przez zmieszanie i zagotowanie 70 części wagowych 8% -owej pasty wodorotlenku chromowego, odpowiadających 5,6 części wagowych Cr_2O_3 , 13 części wagowych kwasu galusowego i 48 części wagowych 90% -owego wodorotlenku potasowego, wprowadza się w postaci 20% -owej pasty 41 części wagowych barwnika azowego, otrzymanego z dwuazowanego kwasu 1-amino-2-oksynaftaleno-4-sulfonowego przez sprzężenie z 2-oksynaftalenem. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się, mieszając, w ciągu 6 godzin w temperaturze 80—90°C, poczem jeszcze w ciągu 2 godzin w temperaturze 90—100°C. Następnie rozcieńcza się ją zimną wodą do 500 części

objętościowych, zubożętnia bardzo rozcieńczonym kwasem solnym i odparowuje w próżni do sucha.

Wytworzony barwnik, zawierający chrom, jest to fioletowo-czarny proszek, rozpuszczający się w wodzie z zabarwieniem fioletowym o mocnym czerwonym dichroizmie. W 10%-owym roztworze sody i 10%-owym ługu sodowym rozpuszcza się on, dając roztwór niebiesko-fioletowy, w stężonym zaś kwasie siarkowym — niebieskawo-czarny. Barwi on wełnę z kąpieli kwasu organicznego i siarkowego na odcienie błękitu marynarskiego o bardzo dobrej odporności.

Przykład V. Roztwór chrominu potasowego, otrzymanego przez zmieszanie 44 części wagowych 90%-owego wodorotlenku potasowego i 67 części wagowych wodorotlenku chromowego w postaci 8%-owej pasty, odpowiadającego 5,4 części wagowych Cr_2O_3 , zadaje się 20 częściami wagowymi siarczynowego ługu błonnika, wprowadza, mieszając, 41,6 części wagowych barwnika azowego, otrzymanego przez sprzężenie dwuazowanego kwasu 1-amino-2-oksynaftaleno-4-sulfonowego z 2-oksynaftalenem, w postaci 20%-owej pasty i mieszaninę reakcyjną ogrzewa w ciągu 6 godzin w temperaturze 80—90°C, poczem w ciągu 2 godzin w temperaturze 90—100°C. Następnie mieszaninę tę rozcieńcza się 300 częściami wagowymi wody, odsącza od nieznacznej ilości nierozpuszczalnych składników, zubożętnia bardzo rozcieńczonym kwasem solnym i wydziela, dodając soli kuchennej, barwnik, zawierający chrom. Po wysuszeniu jest to fioletowo-czarny proszek, który rozpuszcza się w wodzie, dając roztwór niebieski o mocnym czerwonym dichroizmie. W 10%-owym roztworze sody, 10%-owym roztworze wodorotlenku sodowego, jak również w stężonym kwasie siarkowym barwnik rozpuszcza się, dając roztwór niebieski. Barwi on wełnę z kąpieli kwasu organicznego i siarkowego na

odcienie błękitu marynarskiego o wybitnej odporności.

Przykład VI. 11,2 części wagowych barwnika azowego, otrzymanego z chlorowanego związku dwuazowego, otrzymanego przez sprzężenie kwasu 1-amino-2-oksynaftaleno-4-sulfonowego z 2-oksynaftalenem, wprowadza się do roztworu chrominu potasowego, świeżo przygotowanego w postaci pasty 8%-owej z 18 części wagowych wodorotlenku chromowego, odpowiadających 1,44 części wagowych Cr_2O_3 , 11 części wagowych 90%-owego wodorotlenku potasowego i 3 części wagowych cukru. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się, mieszając, w ciągu 6 godzin w temperaturze 80—90°C, poczem jeszcze w ciągu 2 godzin w temperaturze 90—100°C. Następnie rozcieńcza się ją zimną wodą do 100 części objętościowych i powstały barwnik, zawierający chrom, wydziela, zubożętniając bardzo rozcieńczonym kwasem solnym. Stanowi on fioletowo-szary proszek, który rozpuszcza się w wodzie, dając roztwór, zabarwiony niebiesko o czerwonym dichroizmie. W 10%-owym roztworze sody i 10%-owym ługu sodowym rozpuszcza się on z zabarwieniem fioletowym, w stężonym kwasie siarkowym — z zabarwieniem niebieskim o czerwonym dichroizmie. Barwi on wełnę z kąpieli kwasu organicznego i siarkowego na odcienie błękitu marynarskiego o bardzo dobrej odporności.

Przykład VII. Z 16,5 części wagowych wodorotlenku chromowego w postaci 8%-owej pasty, odpowiadających 1,33 części wagowych Cr_2O_3 , 27 części wagowych 30%-owego ługu sodowego i 2 części wagowych gliceryny, przygotowuje się roztwór chrominu, do którego wprowadza się 12,4 części wagowych barwnika azowego, wytworzonego przez sprzężenie bromowanego dwuazowanego kwasu 1-amino-2-oksynaftaleno-4-sulfonowego z 2-oksynaftalenem. Mieszaninę reakcyjną rozcieńcza się 20 częściami wagowymi wody, ogrzewa, mieszając, w cią-

gu 6 godzin w temperaturze 80—90°C, poczem w ciągu 2 godzin w temperaturze 90—100°C. Powstały barwnik, zawierający chrom, wydziela się przez zobojętnienie stopu bardzo rozcieńczonym kwasem siarkowym. Po wysuszeniu stanowi on szaroczarny proszek, rozpuszczający się w wodzie z zabarwieniem niebieskim. W 10%-owym roztworze sody jest on nierozpuszczalny, w 10%-owym ługu sodowym rozpuszczają się jego ślady z zabarwieniem fiołkowym.

W stężonym kwasie siarkowym barwnik ten rozpuszcza się, dając roztwór, zabarwiony niebiesko o czerwonym dichroizmie. Barwi on wełnę z kąpieli kwasu organicznego i siarkowego na odcienie błękitu marynarskiego o dobrej odporności.

Przykład VIII. Do roztworu chrominu potasowego, zawierającego 104 części wagowych wodorotlenku chromowego w postaci 8%-owej pasty, odpowiadających 8,32 części wagowych Cr_2O_3 , 60 części wagowych 90%-owego roztworu wodorotlenku potasowego i 10 części wagowych cukru, wprowadza się 52 części wagowych barwnika azowego, otrzymanego z dwuazowanego kwasu 2-amino-1-oksynaftaleno-4,8-dwusulfonowego i 2-oksynaftalenu. Mieszanie reakcyjną rozcieńcza się 30 częściami wagowymi wody i ogrzewa, mieszając, w ciągu 6 godzin w temperaturze 80—90°C i następnie w ciągu 2 godzin w temperaturze 90—100°C. Wówczas rozcieńcza się ją 200 częściami wagowymi wody zimnej, zobojętnia bardzo rozcieńczonym kwasem mineralnym i odparowuje w próżni do sucha. Otrzymuje się barwnik, zawierający chrom, jako fiołkowo-czarny proszek, łatwo rozpuszczający się w wodzie i dający roztwór, zabarwiony niebiesko o czerwonym dichroizmie. W 10%-owym roztworze sody rozpuszcza się on, również dając roztwór czerwono-niebieski, podczas gdy roztwór w 10%-owym ługu sodowym jest zabarwiony fiołkowo. W stężonym kwasie siar-

kowym rozpuszcza się barwnik, dając roztwór, zabarwiony czarno z odcieniem niebieskawym. Barwi on wełnę z kąpieli kwasu organicznego i siarkowego na odcienie błękitu marynarskiego o wybitnej odporności.

Przykład IX. 20,8 części wagowych barwnika azowego, otrzymanego przez sprzężenie dwuazowanego kwasu 2-amino-1-oksynaftaleno-4-sulfonowego z 2-oksynaftalenum, wprowadza się do świeżo przygotowanego roztworu chrominu sodowego, otrzymanego przez zmieszanie i zagotowanie 42,5 części wagowych wodorotlenku chromowego w postaci 8%-owej pasty, odpowiadających 3,42 częściami wagowym Cr_2O_3 , 80 części wagowych 30%-owego ługu sodowego i 7 części wagowych 90%-owej gliceryny. Mieszając, ogrzewa się mieszaninę reakcyjną w ciągu 6 godzin w temperaturze 80—90°C, poczem w ciągu 2 godzin w temperaturze 90—100°C, następnie rozcieńcza zimną wodą do 300 części objętościowych i zobojętnia bardzo rozcieńczonym kwasem siarkowym. Barwnik, zawierający chrom, wydziela się przez dodanie soli kuchennej. Jest to po wysuszeniu szaro-fiołkowy proszek, rozpuszczający się w wodzie i 10%-owym roztworze sody z zabarwieniem czerwono-fiołkowym o mocno czerwonym dichroizmie. W 10%-owym ługu sodowym rozpuszcza się on, dając roztwór zabarwiony fiołkowo, ze stężonym kwasem siarkowym daje roztwór, zabarwiony czarno-niebieskawo-zielono. Barwi on wełnę z kąpieli kwasu organicznego i siarkowego na odcienie czerwonego błękitu marynarskiego o wybitnej odporności.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania barwników, zawierających chrom, z barwników azowych, wytworzonych przez sprzężenie dwuazowanych kwasów o-oksyaaminonaftaleno-

sulfonowych, niezawierających grupy nitrowej, z 2-oksynaftalenem, znamienny tem, że na wymienione barwniki azowe działa się alkalicznymi środkami chromującymi i związkami organicznymi, zawierającymi grupy hydroksylowe.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że na wymienione barwniki azowe działa się związkami zespolonemi, które wytwarza się działaniem związków orga-

nicznych, zawierających grupy hydroksylowe, na alkaliczne zawiesiny wodorotlenku chromowego.

Gesellschaft
für Chemische Industrie
in Basel.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.

