

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 29444.

Kl. 8 m, 12.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt n. M.

DOOP 1/10

**Sposób wytwarzania barwników azowych na włóknie
oraz preparat do wykonywania tego sposobu.**

Zgłoszono 20 kwietnia 1938 r.

Udzielono 9 grudnia 1940 r.

Pierwszeństwo: 23 kwietnia 1937 r. (Niemcy).

Przy wytwarzaniu barwników azowych na włóknie do kąpiei do wywoływania dodaje się substancji buforowych, nadających się do zapobiegania szkodliwemu działaniu ługu potasowcowego zaprawy na roztwór dwuazowy. Jako środków tego rodzaju, wiążących zasady, używa się przeważnie siarczanu glinu, cynku lub magnezu. Soli tych można domieszać do znajdujących się w handlu soli farbiarskich, tak że farbiarz ma do rozporządzenia preparaty dwuazowe, z których przez proste rozpuszczenie w wodzie otrzymuje się gotowe do użytku kąpiele do wywoływania, przy czym unika się późniejsze-

go dodawania domieszek do kąpiei farbiarskiej, nieuniknionego, jeżeli jako środka wiążącego zasady używa się np. kwasu octowego.

Stosowanie wymienionych substancji buforowych jest jednak połączone z pewnymi niedogodnościami, ponieważ tworzą one z olejami używanymi w przemyśle włókienniczym i zawartymi w zaprawie, np. olejem tureckim mydła o charakterze po większej części mazistym, mogące osadzać się na włóknie, co przy farbowaniu np. materiału luźnego wywiera niekorzystny wpływ na zdolność przedzenia się, a w przypadku farbowania materiału w

sztukach może spowodować wadliwe zwilżanie, a zatem nierównomierne wyfarbowanie.

Obecnie stwierdzono, że tego rodzaju zjawisk niepożądanych można uniknąć, jeżeli sprzęganie przeprowadza się w obecności soli chromowych rozpuszczalnych w wodzie. Z tych soli wchodzi w rachubę np. siarczan, fluorek względnie octan chromowy. Sole chromowe nadają się doskonale jako środki wiążące zasady. Nie powodują one przy zastosowaniu słabiej sprzęgających się związków dwuazowych niedostatecznych wydajności barwnika, jak to się często zdarza przy zastosowaniu siarczanu glinu lub cynku. Oprócz tego wzmiankowane sole wykazują w porównaniu z siarczanem magnezu tę zaletę, że mają odczyn słabo kwaśny i przez to wywierają dodatni wpływ na czystość zabarwień. Ponadto nie następuje tworzenie się szkodliwych osadów na włóknie, tak że zapewnia się w ten sposób równomierniejszy i lepszy wygląd materiału zabarwionego.

Przez doświadczenia wstępne łatwo można stwierdzić, która z soli chromowych nadaje się najlepiej do osiągnięcia pożądanego zabarwienia.

Rozpuszczalne w wodzie sole chromowe można też mieszać z wydzielonymi w postaci stałej związkami dwuazowymi zasad, nadających się do wytwarzania barwników lodowych, względnie z zasadami tego rodzaju, zmieszanymi z potrzebną do dwuazowania ilością azotynu, lub z mieszaninami samych zasad tego rodzaju albo soli tych zasad z kwasami mineralnymi. W pierwszym przypadku otrzymuje się preparaty do farbowania, dające przez proste rozpuszczenie ich w wodzie gotowe do użytku kąpiele farbiarskie, podczas gdy z wymienionych następnie preparatów do barwienia można przez wprowadzenie do kwasów mineralnych względnie przez zwykłe dwuazowanie wytwarzać kąpiele

do wywoływania. Otrzymane w ten sposób preparaty do farbowania, jak również preparaty zawierające obok stałego związku dwuazonowego octan chromowy, który w wielu przypadkach nadaje się dobrze do stosowania jako substancja buforowa, odznaczają się swą trwałością. Doświadczenia z innymi solami metalowymi kwasów organicznych, np. z octanem glinu, wykazały, że nie można otrzymać trwałych preparatów dwuazowych. Preparaty do farbowania oprócz wymienionych wyżej składników mogą zawierać też zwykłe domieszki względnie środki rozcieńczające.

Przykład I. 29,75 g soli podwójnej chlorku cynku i dwuazowanego 2 - amino - 6 - benzoyloamino - 4 - metoksy - 1 - metylobenzenu w postaci placka mniej więcej 80%-owego miele się na proszek jednorodny z 20 g bezwodnego siarczanu sodu i 50 g octanu chromowego. Otrzymuje się preparat do farbowania, tworzący przez proste rozpuszczenie w wodzie gotowe do użytku roztwory do wywoływania.

Zamiast octanu chromowego można stosować tę samą ilość fluorku chromowego.

Przykład II. 49,88 g soli podwójnej chlorku cynkowego i dwuazowanego 1 - amino - 4 - benzoyloamino - 2,5 - dwu-etoksybenzenu w postaci wilgotnego placka w mieszaninie z 40 g mrówczanu chromowego i 10 g siarczanu sodowego odwadnia się w próżni i miele dokładnie. Otrzymuje się preparat do farbowania, z którego przez proste rozpuszczenie w wodzie otrzymuje się gotowe do użytku roztwory do wywoływania.

Przykład III. 30 g wysuszonego w próżni chlorku dwuazonowego z 4 - amino - 4' - metoksydwufenyloaminy miele się dokładnie z 65 g octanu chromowego. Otrzymuje się preparat do farbowania, dający przez proste rozpuszczenie w wo-

dzie gotowe do użytku roztwory do wywoływania.

Przykład IV. 26 g wysuszonego w próżni chlorku dwuazonowego z 4 - aminodwufenyloaminy miele się dokładnie z 65 g szczawianu chromowego i 10 g bezwodnego siarczanu sodowego. Otrzymuje się preparat do farbowania, dający przez proste rozpuszczenie w wodzie gotowy do użytku roztwór do wywoływania.

Przykład V. 40 g soli podwójnej chlorku cynkowego i tetrazowanej dwuanizydyny suszy się w próżni, miesza z 20 g bezwodnego siarczanu sodowego i 40 g fluorku chromowego i miele. Otrzymuje się preparat do farbowania, dający przez proste rozpuszczenie w wodzie gotowy do użytku roztwór do wywoływania.

Przykład VI. 18,2 g 90%-owego chlorowodoru 1 - amino - 3 - chlorobenzenu miele się z 23,8 g siarczanu chromowego zawierającego wodę krystalizacyjną. Otrzymuje się trwały preparat, który po dwuazowaniu w sposób zwykły i zobojętnieniu daje gotowe do użytku kąpiele do farbowania.

Przykład VII. 30 g 85%-owego chlorowodoru eteru 4 - chloro - 2 - aminodwufenyloowego miesza się z 12 g fluorku chromowego zawierającego wodę krystalizacyjną. Otrzymuje się trwały preparat, który po dwuazowaniu w sposób zwykły i zobojętnieniu daje gotowe do użytku kąpiele do farbowania.

Przykład VIII. 28,5 g 90%-owego chlorowodoru dwuetyloamidu kwasu 1 - amino - 2 - metoksybenzenu - 5 - sulfonowego miele się z 33 g ałunu sodowego zawierającego wodę krystalizacyjną. Otrzymuje się trwały preparat, który po dwuazowaniu w sposób zwykły i zobojętnieniu daje gotowe do użytku kąpiele do farbowania.

W ten sam sposób można też mieszać odpowiednią ilość *m* - aminoazotoluenu lub 2,4 - dwubromo - 1 - aminonaftalenu

z wymienioną wyżej ilością ałunu chromowego zawierającego wodę krystalizacyjną. Również i w tym przypadku otrzymuje się preparat trwały, który po dwuazowaniu w sposób zwykły i zobojętnieniu daje gotowe do użytku kąpiele do farbowania.

Przykład IX. 16,8 g 5 - nitro - 2 - amino - 1 - metoksybenzenu miesza się z 8 g azotynu sodowego i 12 g fluorku chromowego zawierającego wodę krystalizacyjną. Otrzymuje się preparat trwały, który można dwuazować przez wniesienie do rozcieńczonego kwasu solnego i który po zobojętnieniu za pomocą octanu sodowego daje gotowe roztwory do wywoływania.

Przykład X. 31,1 g soli podwójnej chlorku cynkowego i dwuazowanego 1 - aminoantrachinonu w postaci wilgotnego placka miesza się z 10 g bezwodnego siarczanu sodowego i 60 g octanu chromowego zawierającego wodę krystalizacyjną. Po suszeniu otrzymuje się trwały preparat dający po rozpuszczeniu w wodzie gotowe do użytku kąpiele do farbowania.

Przykład XI. Przędzę bawełnianą napawa się w przeciągu 30 minut w temperaturze 30°C w kąpeli 1 : 20 w wannie roztworem zawierającym w litrze 6 g 2,3 - oksynaftoyloaminobenzenu, 9 cm³ ługu sodowego o 34° Bé, 6 cm³ 33%-owego aldehydu mrówkowego i 10 cm³ oleju turckiego, wyżyma i wywołuje w przeciągu 20 minut w kąpeli 1 : 20 w wannie roztworem dwuazowym, zobojętnionym za pomocą octanu sodowego i zadany 0,8 g chlorku chromowego w litrze; zawartość związku dwuazowego w tym roztworze dwuazowym odpowiada 3,5 g 1 - amino - 2 - nitro - 4 - chlorobenzenu w litrze. Po dokładnym płukaniu na zimno i ewentualnym traktowaniu kwasem materiał zabarwiony traktuje się gotując dodatkowo 30 minut roztworem zawierającym 3 g mydła i 1 g sody bezwodnej w litrze.

Otrzymuje się w ten sposób żółtawą czerwień.

Przykład XII. Przędzę bawełnianą zaprawia się roztworem, wytworzonym według przykładu XI i zawierającym 7 g 1 - (2',3' - oksynaftoyloamino) - 2 - metylobenzenu w litrze; następnie przedzę tę wywołuje się w roztworze dwuazowym wytworzonym w sposób zwykły i zobojętnionym octanem sodowym. Zawartość związku dwuazowego w tym roztworze dwuazowym wynosi 1,3 g 1 - amino - 3 - chlorobenzenu w litrze, a zawartość fluorku chromowego — 0,55 g w litrze. Po wywołaniu przedzę płucze się na zimno i mydli w ciągu pół godziny w temperaturze 90° roztworem zawierającym w litrze 2 g mydła i 1 g sody bezwodnej, płucze ponownie i suszy.

Zamiast roztworu dwuazowego, wytworzonego z zasady, można używać też roztworu preparatu do barwienia, zawierającego związek dwuazowy w postaci kwaśnego 1,5 - naftalenodwusulfonianu w ilości odpowiadającej 1,8 g 1 - amino - 3 - chlorobenzenu oraz 0,55 g fluorku chromowego, a ponadto jeden ze zwykle używanych dodatków.

Przykład XIII. Przędzę bawełnianą zaprawia się roztworem, zawierającym w litrze 5 g 1 - (2',3' - oksynaftoyloamino) - 2 - metoksybenzenu, 7,5 cm³ ługu potasowego o 34° Bé, 5 cm³ 33% - owego aldehydu mrówkowego i 10 cm³ oleju tureckiego, wyżyma i wywołuje roztworem dwuazowym, zobojętnionym octanem sodowym i zawierającym w litrze związek dwuazowy w ilości odpowiadającej 1,4 g 1 - amino - 2 - metylo - 5 - chlorobenzenu i 1,4 g siarczanu chromowego zawierającego wodę krystalizacyjną. Po wywoływaniu tym traktuje się przedzę jak zwykle. Otrzymuje się w ten sposób czysty szkarłat.

Zamiast roztworu dwuazowego wytworzonego z zasady można używać też

roztworu preparatu soli dwuazowej, zawierającego związek dwuazowy w postaci kwaśnego 1,5 - naftaleno - dwusulfonianu w ilości, odpowiadającej 1,4 g 1 - amino - 2 - metylo - 5 - chlorobenzenu, oraz 1,4 g siarczanu chromowego, zawierającego wodę krystalizacyjną, i jeden ze zwykle używanych dodatków.

Przykład XIV. 80 g 90% - owego chlorowodoru 1 - amino - 2 - metylo - 4 - chlorobenzenu miele się z 22 g fluorku chromowego na jednorodny proszek.

2,55 g tej mieszaniny dwuazuje się w sposób zwykły, zobojętnia za pomocą octanu sodowego i dopełnia wodą do 1 litra. Otrzymuje się w ten sposób roztwór dwuazowy zawierający w litrze ilość związku dwuazowego, odpowiadającą 1,4 g 1 - amino - 2 - metylo - 4 - chlorobenzenu, oraz 0,55 g fluorku chromowego,

W kąpeli tej wywołuje się w sposób zwykły przedzę bawełnianą zaprawioną roztworem wytworzonym analogicznie do przykładu XI z 4 g 1 - (2',3' - oksynaftoyloamino) - 2 - metylo - 4 - chlorobenzenu w litrze.

Po zwykłym traktowaniu dodatkowym otrzymuje się czystą niebieskawą czerwień.

Przykład XV. Przędzę bawełnianą zaprawia się w temperaturze 30°C w wannie roztworem, zawierającym w litrze 3 g 1 - (2',3' - oksynaftoyloamino) - 2,4 - dwumetoksy - 5 - chlorobenzenu, 6 cm³ ługu sodowego o 34° Bé, 3 cm³ 33% - owego aldehydu mrówkowego, 10 cm³ oleju tureckiego, i wyżyma. Następnie wywołuje się zaprawioną przedzę w wannie w roztworze dwuazowym, zobojętnionym octanem sodowym i zawierającym ilość związku dwuazowego, odpowiadającą 2,85 g 1 - amino - metoksybenzeno - 5 - sulfonylo - dwuetyloaminy w litrze, i zadany 3,2 g octanu chromowego w litrze. Po wywoływaniu tym poddaje się przedzę traktowaniu dodatkowemu jak zwykle. Otrzymuje

się czyste niebieskawoczerwone zabarwienie.

Przykład XVI. Materiał bawełniany w sztukach zaprawia się w napawacze roztworem wytworzonym w sposób zwykły z 10 g 1 - (2',3' - oksynaftoyloamino) - - naftalenu, 20 cm³ ługu sodowego 34° Bé i 15 cm³ oleju tureckiego w litrze, suszy i wywołuje w napawacze roztworem dwuazowym, zobojętnionym dwuwęglanem sodu i zawierającym w litrze ilość związku dwuazowego, odpowiadającą 5,5 g 4,4' - - dwuamino - 3,3' - dwumetoksydwufenylo, oraz 14 g octanu chromowego. Materiał zabarwiony płucze się dokładnie na zimno i namydla gotując przez czas krótki. Otrzymuje się w ten sposób równomierne jednorodne czerwonawoniebieskie zabarwienie.

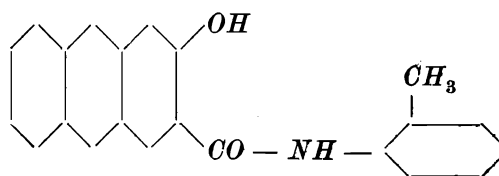
Przykład XVII. Tkaninę mieszaną z jedwabiu wiskozowego i bawełny napawa się roztworem zawierającym w litrze 12 g 2,3 - oksynaftoyloaminobenzenu, 18 cm³ ługu sodowego o 34° Bé i 20 cm³ oleju tureckiego, a następnie suszy. Traktowany w ten sposób materiał wywołuje się w napawacze roztworem otrzymanym przez dwuazowanie 12,5 g 1 - amino - 4 - benzoamino - 2,5 - dwumetoksybenzenu, zobojętnienie dwuwęglanem sodu, zadanie 20 g octanu chromowego i dopełnienie wodą do 1 litra. Roztwór ten przy stosowaniu ewentualnie rozcieńcza się 20% wody. Wreszcie się płucze i gotując namydla. Otrzymuje się w ten sposób równomierne czerwonawogranatowe zabarwienie.

Przykład XVIII. Odbielony i odklejony materiał lniany w sztukach napawa się gorącym roztworem zawierającym w litrze 10 g 2,3 - oksynaftoyloaminobenzenu, 15 cm³ ługu sodowego o 34° Bé oraz 20 cm³ oleju tureckiego i suszy. Następnie materiał, potraktowany w ten sposób, wywołuje się w napawacze roztworem otrzymanym przez dwuazowanie 11 g 1 - amino - 4 - benzoamino - 2,5 - dwumetoksy-

benzenu, zobojętnienie dwuwęglanem sodu, zadanie 15 g octanu chromowego i dopełnienie wodą do 1 litra. Wreszcie płucze się i gotując namydla. Otrzymuje się w ten sposób niebieskie zabarwienie.

Stosując zamiast 2,3 - oksynaftoyloaminobenzenu 1 - (2',3' - oksynaftoyloamino) - 2 - metylo - 4 - chlorobenzen otrzymuje się też równomierne niebieskie zabarwienie.

Niebieskozielone zabarwienie otrzymuje się przy zastosowaniu 1 - (2' - oksyantraceno - 3' - karbojlo - amino) - 2 - metylo - benzen o wzorze



jako składnika sprzęgającego.

Przykład XIX. 44,9 g placka 78%owego z chlorowodorku 4' - metoksy - - dwufenyloamino - 4 - dwuazonowego mie się z 9,4 g bezwodnego siarczanu sodowego i 45,7 g octanu chromowego na proszek jednorodny. Otrzymuje się w ten sposób 100 g soli dwuazowej o wysmienitej trwałości na leżenie; sól ta zawiera 35% chlorowodorku 4' - metoksy - dwufenyloamino - 4 - dwuazonowego.

Odbieloną tkaninę bawełnianą napawa się w napawacze roztworem, zawierającym 15 g 2,3 - oksynaftoyloaminobenzenu, 22,5 cm³ ługu sodowego o 34° Bé oraz 20 cm³ oleju tureckiego, i suszy.

W celu wywoływania materiał, potraktowany w ten sposób, przeciąga się w napawacze przez roztwór, zawierający w litrze 43,7 g opisanej wyżej soli farbiarskiej z 4 - amino - 4' - metoksydwufenyloaminy, wyżyma, poddaje w ciągu 30 sekund działaniu powietrza, płucze i gotując namydla. Otrzymuje się w ten sposób bardzo równomierne niebieskie zabarwienie. Do takiego samego dobrego skutku docho-

dzi się też stosując zamiast tkaniny bawełnianej tkaninę z wełny wytworzonej z jedwabiu sztucznego.

Przykład XX. Odbielony materiał bawełniany napawa się w napawacze roztworem zawierającym w litrze 15 g 2,3 - oksynaftoyloaminobenzenu, 22,5 cm³ ługu sodowego o 34° Bé i 20 cm³ oleju tureckiego, a następnie suszy. Materiał, zaprawiony w ten sposób, nadrukowuje się: a) farbą drukarską zawierającą w 1 kg 200 g 50%-owego kwasu mlekowego, 300 g wody i 500 g obojętnego zagęstnika ze skrobi i tragantu; b) farbą drukarską zawierającą w 1 kg 32 g zubożonego sodu kwaśnego 1,5 - naftalenodwusulfonienu z dwuazowanego 1 - amino - 2 - metylo - 4 - chlorobenzenu i 80 g siarczanu glinu krystalicznego. Po suszeniu materiał poddaje się w temperaturze 25°C traktowaniu roztworem zawierającym 13,47 g chlorku dwuazonowego z 4 - aminodwufenyloaminy i 20 g octanu chromowego krystalicznego w litrze wody. Następnie się wyżyma, poddaje się w przeciągu 30 sekund działaniu powietrza, przeprowadza w temperaturze 70°C przez kąpiel zawierającą w litrze wody 10 cm³ kwaśnego siarczynu sodowego o 38° Bé, płucze i gotując namydla. Otrzymuje się w ten sposób białe i czerwone wzory na tle granatowym.

Przykład XXI. Tkaninę mieszaną z bawełny i wełny z jedwabiu sztucznego napawa się roztworem zawierającym w litrze 12 g 2,3 - oksynaftoyloaminobenzenu, 18 cm³ ługu sodowego o 34° Bé i 15 cm³ oleju tureckiego, a następnie suszy. Materiał, zaprawiony w ten sposób, zadrukowuje się farbą drukarską zawierającą w 1 kg 9 g chlorku dwuazonowego z 4 - amino - 4 - metoksydwufenyloaminy, 24 g octanu chromowego krystalicznego, 500 g obojętnego zagęstnika ze skrobi i tragantu i

467 g wody

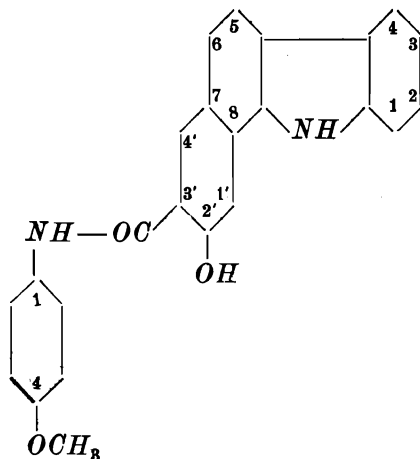
Po suszeniu materiał przeprowadza się przez gorący roztwór sodowy (zawierający 2 g sody bezwodnej w litrze), a następnie płucze i namydla.

Otrzymuje się w ten sposób intensywny, trwały niebieski druk, odznaczający się szczególną równomiernością.

Przykład XXII. Materiał bawełniany w sztukach zaprawia się w napawacze roztworem, wytworzonym w sposób zwykły z 10 g 2',4 - chlorofenyloaminy kwasu - oksykarbazolo - 3' - karbonowego, 20 cm³ ługu sodowego o 34° Bé i 15 cm³ oleju tureckiego w litrze, suszy i wywołuje w napawacze roztworem dwuazowym, zubożonym dwuwęglanem sodu i zawierającym w litrze ilość związku dwuazowego, odpowiadającą 5 g 1 - amino - 2 - metoksy - 5 - chlorobenzenu, oraz 14 g octanu chromowego. Otrzymuje się w ten sposób równomierne zabarwienie brązowe jak tytoń.

Przykład XXIII. Materiał bawełniany w sztukach zaprawia się w napawacze roztworem zawierającym w litrze 10 g 2,5 - dwumetoksyfenyloaminy kwasu 3' - oksy - 2' - karbonowego tlenku dwufenylenowego, 20 cm³ ługu sodowego o 34° Bé i 15 cm³ oleju tureckiego, suszy i wywołuje w napawacze roztworem dwuazowym, zubożonym dwuwęglanem sodu, zawierającym w litrze związek dwuazowy w ilości odpowiadającej 7 g dwuetyloamidu kwasu 1 - amino - 2 - metoksybenzeno - 5 - sulfonowego, i zadany 14 g octanu chromowego na litr cieczy. Otrzymuje się w ten sposób równomierne ciemno-brązowe zabarwienie.

Przykład XXIV. Przędzę bawełnianą zaprawia się w temperaturze 30°C w przeciągu 30 — 40 minut w kąpeli 1 : 20 w wannie roztworem zawierającym w litrze 1,5 g 1 - (2' - oksy - 7,8 - benzokarbazolo - 3' - karbonyloamino) - 4 - metoksy - benzeno o wzorze



3 cm³ alkoholu, 6,5 cm³ ługu sodowego o 34° Bé, 10 cm³ oleju tureckiego i 1,5 cm³ 33%-owego aldehydu mrówkowego, wyżyja i wywołuje w przeciągu 20 minut w kąpieli 1 : 20 w wannie roztworem dwuazowym, zobojętnionym kredą odszłamowaną i zadany 1 g octanu chromowego w litrze; zawartość związku dwuazowego w tym roztworze dwuazowym odpowiada 1,65 g 1 - amino - 2 - metoksy - 4 - nitrobenzenu w litrze. Po dokładnym płukaniu zabarwioną tkaninę namydla się gotując w przeciągu 30 minut. Otrzymuje się w ten sposób intensywne zielonkawoczarne zabarwienie.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania barwników azowych na włóknie według metody wytwarzania barwników lodowych, znamieny tym, że jako środki wiążące zasady stosuje się rozpuszczalne w wodzie sole chromowe.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że stosuje się stałe sole dwuazowe, zawierające rozpuszczalne w wodzie sole chromowe.

3. Preparat farbiarski do wykonywania sposobu według zastrz. 1, znamieny tym, że zawiera rozpuszczalne w wodzie sole chromowe, oprócz znanych składników takich preparatów, a mianowicie bądź stałych związków dwuazonowych zasad nadających się do wytwarzania barwników lodowych, bądź zasad tego rodzaju w mieszaninie z potrzebną do dwuazowania ilością azotynu, bądź zasad względnie ich soli z kwasami mineralnymi oraz zwykłych dodatków i środków rozcieńczających.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.