

Warszawa, 8 lipca 1935 r.

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 21578.

Kl. 22 a, ~~2~~ 45/04

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

Sposób wytwarzania mieszanych barwników azowych, zawierających chrom.

Zgłoszono 6 listopada 1933 r.

Udzielono 24 maja 1935 r.

Pierwszeństwo: 7 listopada 1932 r. (Szwajcaria).

Wykryto, że mieszane, zawierające chrom barwniki azowe można wytwarzać, działając barwnikami azowymi, zawierającymi chrom, na inne, odmienne barwniki azowe, zawierające grupy, wiążące metal, w środowisku alkalicznym.

Barwniki azowe, zawierające chrom, służące jako materiał wyjściowy, można wytwarzać z barwników azowych, zawierających grupy, tworzące laki, według znanych sposobów zapomocą dowolnych środków chromujących; można chromować środkami, oddającymi chrom w środowisku kwaśnym, obojętnym lub alkalicznym, pod ciśnieniem

normalnym lub wyższym, w obecności odpowiednich dodatków, jak np. nieorganicznych lub organicznych kwasów, ich rozpuszczalnych soli lub rozpuszczalników organicznych.

Środowisko, w którym działa się barwnikami azowymi, zawierającymi chrom, na barwniki azowe, zawierające grupy, wiążące metal, może zawierać najrozmaitsze substancje, działające alkalicznie, np. sodę, potaż, boraks, tlenek magnezu, wodorotlenek wapniowy, amonjak, fosforan trójkaliczny, alkalia żrące, jak wodorotlenek potasowy lub sodowy, jak również zasady organiczne

pojedynczo lub w mieszaninie. Najlepsze wyniki osiąga się, stosując środowisko, zawierające alkalia żrące.

Działanie barwników azowych, zawierających chrom, na barwniki azowe, zawierające grupy, wiążące metal, może przebiegać w najrozmaitszych warunkach reakcji, np. pod ciśnieniem normalnym lub wyższym, w obecności odpowiednich dodatków, jak np. rozpuszczalnych nieorganicznych i organicznych soli lub rozpuszczalników organicznych, lub bez tych dodatków.

Według wynalazku można działać w środowisku alkalicznym nie tylko jednym barwnikiem azowym, zawierającym chrom, na jeden barwnik azowy, zawierający grupy, wiążące metal, lecz w mieszaninie reakcyjnej może być obecnych zarówno kilka barwników azowych, zawierających chrom, jak również kilka barwników azowych, zawierających grupy, wiążące metal. Stosunek ilościowy między azobarwnikiem, zawierającym chrom, a azobarwnikiem, zawierającym grupy, wiążące metal, może się wahać w szerokich granicach.

Sposób według wynalazku umożliwia wytwarzanie rozpuszczalnego mieszanego, zawierającego chrom, azobarwnika z rozpuszczalnego, zawierającego chrom barwnika azowego i nierozpuszczalnego względnie trudnorozpuszczalnego — barwnika azowego, zawierającego grupy, wiążące metal, albo z nierozpuszczalnego względnie trudnorozpuszczalnego barwnika azowego, zawierającego chrom, i rozpuszczalnego barwnika azowego, zawierającego grupy, wiążące metal. Ponadto udało się otrzymać mieszane barwniki azowe, zawierające chrom, z trudno- lub nierozpuszczalnych barwników azowych i trudno- lub nierozpuszczalnych barwników azowych, zawierających chrom. Udało się więc osiągnąć takie mieszane barwniki azowe, zawierające chrom, jakich nie udaje się otrzymać wcale lub można otrzymać tylko z trudem, w środowisku kwaśnym lub obo-

jętnym. Barwniki azowe, zawierające chrom, wytwarzane według sposobu niniejszego, odróżniają się od barwników, wytwarzanych w środowisku kwaśnym lub obojętnym, lepszymi własnościami farbiarskimi, a mianowicie pod względem rozpuszczalności, egalizowania, siły barwiącej, odcienia i trwałości.

Cenne mieszane barwniki azowe, zawierające chrom, można otrzymać, stosując do przeróbki barwniki o-oksyazowe, z których jeden przynajmniej jest wytwarzany przez sprzężenie dwuazowych kwasów o-oksyaminonaftalenosulfonowych z oksynaftalenem. W tym przypadku otrzymuje się takie mieszane barwniki azowe, zawierające chrom, które nadają się do wytwarzania odcieni błękitu marynarskiego i czarnego na włóknach zwierzęcych.

Otrzymywane według niniejszego sposobu mieszane barwniki azowe, zawierające chrom, wybarwia się korzystnie sposobem według patentu Nr 20068 lub z kąpieli farbiarskiej, zawierającej kwasy aromatyczne i kwas siarkowy; barwią one w najrozmaitszych odcieniach; można je stosować do barwienia materiałów każdego rodzaju, jak wełny, obciążonego lub nieobciążonego jedwabiu, skóry, bawełny, jedwabów sztucznych, pochodzących z regenerowanej celulozy, estrów i eterów celulozowych; lakierów, wytwarzanych z żywicy celulozowej naturalnej lub sztucznej; albo jako pigmenty lub do druku.

Przykład I. 92,2 części barwnika azowego z nitrowanego kwasu 1-dwuzo-2-oksynaftaleno-4-sulfonowego i 2-oksynaftalenu zarabia się 1800 częściami wody i po dodaniu roztworu mrówczanu chromowego, zawierającego 18,2 części Cr_2O_3 , gotuje się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 6 godzin. Utworzoną zawiesinę zielono - czarnego związku chromowego odsącza się, zarabia 1200 częściami wody i zadaje 40 częściami azobarwnika, otrzymanego z dwuazowanego kwasu 1-amino-2-oksynaftaleno-4-sulfono-

wego i 2-oksynaftalenu. Następnie alkali-
zuje się 160 częściami 30%-owego ługu so-
dowego i całość gotuje się pod chłodnicą
zwrotną w ciągu 4 godzin. Po ochłodzeniu
do 50° ÷ 60° zobojętnia się 10%-owym
kwasem solnym i wysala utworzony barwnik
mieszany, zawierający chrom. Po odsącze-
niu i wysuszeniu stanowi on ciemno zabar-
wiony proszek, który łatwo rozpuszcza się
w wodzie, barwiąc ją na kolor błękitno-
czarny. Barwi on wełnę z kąpieli kwaśnej
na odcienie czarne o dużej trwałości.

Przykład II. 70 części związku chro-
mowego barwnika azowego, otrzymanego z
dwuazowanego kwasu 1-amino-2-oksynafta-
leno-4-sulfonowego i kwasu 1-oksynaftaleno-
8-sulfonowego, rozpuszcza się wraz z 21
częściami barwnika azowego, otrzymanego z
dwuazowanego kwasu 1-amino-2-oksynafta-
leno-4-sulfonowego i 1-oksynaftalenu, w
800 częściach wody i 100 częściach 30%-o-
wego ługu sodowego, dodając 5 części cu-
kru, i gotuje w ciągu 4 godzin pod chłod-
nicą zwrotną. Po dodaniu 10%-owego kwa-
su solnego i nieznacznej ilości kwasu mrów-
kowego do odczynu słabokwaśnego przy pró-
bie na lakmus, odparowuje się w próżni do
sucha. Otrzymany związek chromowy, roz-
puszczalny w wodzie z zabarwieniem nie-
bieskim, barwi wełnę z kąpieli kwaśnej na
odcienie niebieskie o wybitnej trwałości.

Barwnik o podobnych własnościach far-
biarskich otrzymuje się, skoro zamiast zwią-
zku chromowego barwnika azowego, otrzyma-
nego z dwuazowanego kwasu 1-amino-2-
oksynaftaleno-4-sulfonowego i kwasu 1-oks-
ynaftaleno-8-sulfonowego, zastosuje się zwią-
zek chromowy barwnika azowego, otrzyma-
nego z tego samego dwuazoskładnika i 1-
oksynaftaleno-8-sulfoamidu.

Przykład III. 110 części związku chro-
mowego, otrzymanego przez chromowanie w
środowisku kwaśnem barwnika azowego z
dwuazowanego kwasu 1-amino-2-oksynafta-
leno-4-sulfonowego i 2-oksynaftalenu, gotu-
je się z 41,1 części barwnika azowego z

dwuazowanego kwasu 6-nitro-2-amino-1-
fenolo-4-sulfonowego i 2-oksynaftalenu w
1500 częściach wody i 200 częściach 30%-
owego ługu sodowego pod chłodnicą zwrot-
ną, dopóki nie zniknie wolny barwnik o-
ksyazowy. Po ochłodzeniu do 50° zobo-
jętnia się 10%-owym kwasem solnym, do-
daje 5 części 85%-owego kwasu mrówko-
wego i wysala utworzony barwnik, zawie-
rający chrom. Rozpuszcza się on bardzo
łatwo w wodzie z zabarwieniem niebiesko-
czarnem o odcieniu czerwonym. Barwi on
wełnę z kąpieli, zawierającej kwas orga-
niczny i kwas siarkowy, na odcienie ciemne-
go błękitu marynarskiego o bardzo dużej
trwałości.

Przykład IV. 110 części związku chro-
mowego barwnika azowego, otrzymanego z
dwuazowanego kwasu 1-amino-2-oksynafta-
leno-4-sulfonowego i 2-oksynaftalenu, roz-
puszcza się w mieszaninie 1500 części wo-
dy, 200 części 30%-owego ługu sodowego i
10 części cukru, poczem dodaje się 41,6 czę-
ści barwnika azowego, otrzymanego z dwu-
azowanego kwasu 1-amino-2-oksynaftaleno-
4-sulfonowego i 1-oksynaftalenu, i miesza-
nie gotuje się w ciągu 4 godzin pod chłodnicą
zwrotną. Po ochłodzeniu do 50° zakwasza
się zapomocą 10%-owego kwasu solnego i
nieznacznej ilości kwasu mrówkowego do
odczynu słabokwaśnego przy próbie na lak-
mus i niebieski roztwór odparowuje w próż-
ni do sucha. Nowy związek chromowy, ła-
two rozpuszczalny w wodzie, barwi wełnę z
kąpieli, zawierającej kwas organiczny i
kwas siarkowy, na odcienie błękitu mary-
narskiego o znakomitej trwałości. Jeżeli po-
traktuje się 58-miu częściami związku chro-
mowego, otrzymywanego w środowisku
kwaśnem z barwnika azowego, który otrzy-
muje się z nitrowanego kwasu 1-dwuazo-2-
oksynaftaleno-4-sulfonowego i 2-oksynafta-
lenu, w sposób podobny, jak opisano w tym
przykładzie, 26 części barwnika azowego,
otrzymanego z dwuazowanego 4-chloro-2-
aminofenolu i kwasu 1,8-dwuoksynaftaleno-

3,6-dwusulfonowego, to otrzymuje się barwnik, zawierający chrom, który rozpuszcza się w wodzie z zabarwieniem czarnawo-niebiesko-fioletowym i barwi wełnę z kąpieli kwaśnej na bardzo trwałe fioletowo-czarne odcienie.

Jeżeli dalej w ten sam sposób potraktuje się 50-oma częściami związku chromowego, otrzymanego przez chromowanie w kwaśnym środowisku barwnika azowego, który otrzymuje się z nitrowanego kwasu 1-dwuazo-2-oksynaftaleno-4-sulfonowego i 2-oksynaftalenu, 20 części barwnika azowego z dwuazowanego kwasu 2-amino-1-fenolo-4-sulfonowego i 1,5-dwuoksynaftalenu, to otrzymuje się związek chromowy bardzo łatwo rozpuszczalny w wodzie, który barwi wełnę przy barwieniu sposobem według patentu (Nr 20068) na bardzo trwałe czarne odcienie.

Przykład V. Związek chromowy, otrzymywany przez chromowanie w kwaśnym środowisku 92,2 części barwnika azowego z nitrowanego kwasu 1-dwuazo-2-oksynaftaleno-4-sulfonowego i 2-oksynaftalenu, jak również 44 części zredukowanego siarczkiem sodu barwnika azowego z nitrowanego kwasu 1-dwuazo-2-oksynaftaleno-4-sulfonowego i 2-oksynaftalenu, rozpuszcza się w 2000 części wody, dodając 200 części 30%-owego ługu sodowego i 5 części cukru, i gotuje w ciągu 4 godzin pod chłodnicą zwrotną. Następnie ochładza się do temperatury około 50°, zobojętnia 10%-owym kwasem solnym, dodaje kwasu mrówkowego do odczynu słabo-kwaśnego przy próbie na lakmus, odsącza i wydziela nowy związek chromowy przez wysolenie. Rozpuszcza się on w wodzie łatwo z zabarwieniem fioletowo-czarnem i ciągnie na wełnę z kąpieli, zakwaszonej kwasem organicznym i kwasem siarkowym, w odcieniach czarnych o dużej trwałości.

Działając podobnie 80 częściami związku chromowego barwnika azowego z dwuazowanego kwasu 2-amino-1-oksynaftaleno-

4,8-dwusulfonowego i 2-oksynaftalenu, na 20,8 części barwnika azowego z dwuazowanego kwasu 1-amino-2-oksynaftalenu-4-sulfonowego i 2-oksynaftalenu, otrzymuje się zawierający chrom mieszany barwnik azowy, bardzo odporny, barwiący na błękit marynarski.

Jeżeli dalej potraktuje się 114 częściami związku chromowego, otrzymanego przez chromowanie w środowisku kwaśnym barwnika azowego, wytworzonego z nitrowanego kwasu 1-dwuazo-2-oksynaftaleno-4-sulfonowego i 2-oksynaftalenu, w sposób podobny 41,6 części barwnika azowego z dwuazowanego kwasu 1-amino-2-oksynaftaleno-4-sulfonowego i 1-oksynaftalenu, otrzymuje się barwnik, barwiący bardzo trwałe na kolor czarny.

Przykład VI. 92,2 części barwnika azowego z nitrowanego kwasu 1-dwuazo-2-oksynaftaleno-4-sulfonowego i 2-oksynaftalenu dodaje się po chromowaniu w środowisku kwaśnym i wydzieleniu otrzymanego związku chromowego wraz z 46,1 częściami barwnika azowego z nitrowanego kwasu 1-dwuazo-2-oksynaftaleno-4-sulfonowego i 1-oksynaftalenu do 2000 części wody i 200 części 30%-owego ługu sodowego, poczem dodaje się 10 części cukru i mieszaninę gotuje w ciągu 4 godzin pod chłodnicą zwrotną. Następnie, w celu oddzielenia ewentualnie znajdujących się zanieczyszczeń, przesącza się, przesącz zobojętnia 10%-owym kwasem solnym i zakwasza kwasem mrówkowym do odczynu słabokwaśnego przy próbie na lakmus, poczem otrzymany roztwór odparowuje w próżni do sucha. Wytworzony związek chromowy jest łatwo rozpuszczalny w wodzie z zabarwieniem czarnawo-czerwono-fioletowym. Na wełnie daje on przy barwieniu z kąpieli, zakwaszonej kwasem organicznym i kwasem siarkowym, czarne odcienie o wybitnej trwałości.

Przykład VII. Zawiesinę 46,1 części barwnika azowego z nitrowanego kwasu 1-dwuazo-2-oksynaftaleno-4-sulfonowego i 2-

oksynaftalenu w 1000 częściach wody zadaje się roztworem mrówczanu chromowego, odpowiadającego 9,12 części Cr_2O_3 , i gotuje w ciągu 10 ÷ 12 godzin. W otrzymanej mieszaninie chromowej rozrabia się 31,2 części barwnika azowego z dwuazowanego kwasu 1-amino-2-oksynaftaleno-4-sulfonowego i 2-oksynaftalenu, alkalizuje się, dodając 160 części 30%-owego ługu sodowego, ogrzewa powoli i gotuje, aż zniknie dodany barwnik azowy. Otrzymany roztwór fioletowy odsąca się od zanieczyszczeń, przesącz zubożętnia bardzo rozcieńczonym kwasem mineralnym i mieszany barwnik, zawierający chrom, wydziela przez dodanie soli kuchennej. Barwi on wełnę z kąpieli, zakwaszonej kwasem organicznym i kwasem siarkowym, na odcienie ciemnego błękitu marynarskiego o bardzo dużej trwałości.

Przykład VIII. 35 części związku chromowego, wytworzonego w środowisku alkalicznym z barwnika azowego z dwuazowanego kwasu 1-amino-2-oksynaftaleno-4-sulfonowego i 1-oksynaftalenu z jednej strony, jak również 2-oksynaftalenu z drugiej strony, rozpuszcza się, dodając 100 części 30%-owego ługu sodowego, w 600 częściach wody. Do tego dodaje się 26 części barwnika azowego z dwuazowanego 4-chloro-2-amino-1-oksybenzenu i kwasu 1,8-dwuoksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego i gotuje w ciągu 4 ÷ 5 godzin pod chłodnicą zwrotną. Następnie odsąca się od nieznacznej ilości zanieczyszczeń, przesącz zubożętnia bardzo rozcieńczonym kwasem mineralnym i czarnawoniebieski roztwór odparowuje w próżni do sucha.

Wytworzony mieszany barwnik, zawierający chrom, stanowi proszek czarnofioletowy; barwi on wełnę z kąpieli farbiarskiej, zakwaszonej kwasem organicznym i kwasem siarkowym, na odcienie błękitu marynarskiego o bardzo dużej trwałości.

Przykład IX. 60 części związku chromowego, otrzymanego przez 8-godzinne gotowanie barwnika azowego z dwuazowane-

go kwasu 1-amino-2-oksynaftaleno-4-sulfonowego i 2-oksynaftalenu z mrówczanem chromowym, rozpuszcza się w 600 częściach 7%-owego ługu sodowego, zadaje 10,4 części soli sodowej barwnika z dwuazowanego kwasu 1-amino-2-oksynaftaleno-4-sulfonowego i 1-oksynaftalenu, jak również 10,4 części soli sodowej barwnika z dwuazowanego kwasu 1-amino-2-oksynaftaleno-4-sulfonowego i 2-oksynaftalenu i całość gotuje w ciągu kilku godzin.

Następnie zubożętnia się bardzo rozcieńczonym kwasem mineralnym, przesączą i z roztworu, zabarwionego na kolor czarnawoniebieski, wydziela, dodając soli kuchennej, nowy mieszany barwnik, zawierający chrom.

Barwi on wełnę, najkorzystniej z kąpieli, zakwaszonej kwasem organicznym i kwasem siarkowym, na odcienie błękitu marynarskiego o bardzo dużej trwałości.

Przykład X. 41,6 części barwnika azowego z dwuazowanego kwasu 1-amino-2-oksynaftaleno-4-sulfonowego i 2-oksynaftalenu oraz 44,7 części barwnika azowego z dwuazowanego kwasu 1-amino-2-oksynaftaleno-4-sulfonowego i 1-fenyl-3-metylo-5-pyrazolonu gotuje się w 1200 częściach wody z mrówczanem chromowym, użytym w ilości, odpowiadającej 18,24 częściom Cr_2O_3 , w ciągu 15 godzin. Wydzielony w znacznej mierze związek chromowy osadza się całkowicie przez dodanie soli kuchennej, odcedza i odcedzony osad wraz z 52 częściami barwnika azowego z dwuazowanego 1-oksy-2-amino-4-chlorobenzenu i kwasu 1,8 - dwuoksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego wprowadza się do 900 części 7%-owego ługu sodowego. Po 4 ÷ 5 godzinnym gotowaniu pod chłodnicą zwrotną zubożętnia się bardzo rozcieńczonym kwasem mineralnym, odsąca od nieznacznej ilości zanieczyszczeń i fioletowy roztwór odparowuje w próżni na łaźni wodnej do sucha.

Wytworzony mieszany barwnik, zawierający chrom, stanowi fioletowo-czarny proszek, który z kąpieli kwaśnej barwi wełnę na

odcienie fioletowo-niebieskie o dużej trwałości.

Ten sam wynik można osiągnąć, nie wydzielając barwnika, zawierającego chrom, służącego jako środek chromujący.

Przykład XI. W 600 częściach 6% -owego ługu sodowego rozpuszcza się 30 części związku chromowego barwnika azowego z dwuazowanego kwasu 1-amino-2-oksynaftaleno-4-sulfonowego i 1-oksynaftalenu oraz 30 części związku chromowego barwnika azowego z dwuazowanego kwasu 1-amino-2-oksynaftaleno-4-sulfonowego i 2-oksynaftalenu, wytworzonych przez chromowanie w środowisku alkalicznym, dodaje 10,6 części barwnika azowego z dwuazowanego kwasu 1-amino-2-oksynaftaleno-4-sulfonowego i 1-fenilo-3-metylo-5-pyrazolonu oraz 9,6 części barwnika azowego z dwuazowanego kwasu 2-amino-1-oksy-4-metylobenzeno-6-sulfonowego i 2-oksynaftalenu i gotuje w ciągu 4 ÷ 5 godzin pod chłodnicą zwrotną. Po odsączeniu nieznacznej ilości zanieczyszczeń zubożętnia się 5% -owym kwasem mineralnym i z niebiesko-fioletowego roztworu wydziela mieszany barwnik, zawierający chrom, przez dodanie soli kuchennej i odparowanie w próżni do sucha.

Barwi on wełnę z kąpieli, zakwaszonej kwasem organicznym i kwasem siarkowym, na kolor błękitu marynarskiego z odcieniem czerwonym o wybitnej trwałości.

Przykład XII. Do roztworu chrominu potasowego, otrzymanego w sposób znany z 60 części 90% -owego wodorotlenku potasowego i 14% -owej pasty chromowej, zawierającej 8,74 części Cr_2O_3 , wprowadza się 41,5 części barwnika azowego z dwuazowanego kwasu 1-amino-2-oksynaftaleno-4-sulfonowego i 2-oksynaftalenu. Mieszając, ogrzewa się w ciągu 16 godzin do temperatury $75^{\circ} - 80^{\circ}$, a następnie do 85° , dopóki nie zakończy się tworzenie się związku chromowego, barwiącego na niebiesko z kąpieli, zakwaszonej kwasem siarkowym. Mieszaninę rozcieńcza się 500 częściami gorącej

wody, dodaje 20,8 części barwnika azowego z dwuazowanego kwasu 1-amino-2-oksynaftaleno-4-sulfonowego i 1-oksynaftalenu i gotuje pod chłodnicą zwrotną, aż zniknie barwnik azowy. Otrzymany niebieski roztwór zubożętnia się ostrożnie bardzo rozcieńczonym kwasem mineralnym, uwalnia przez sączenie od mułu chromowego i nowy mieszany barwnik, zawierający chrom, wydziela, dodając soli kuchennej. Barwi on wełnę, najkorzystniej z kąpieli, zakwaszonej kwasem organicznym i kwasem siarkowym, na odcienie błękitu marynarskiego o znakomitej trwałości.

Przykład XIII. Związek chromowy barwnika azowego z dwuazowanego kwasu 1-amino-2-oksynaftaleno-4-sulfonowego i 2-oksynaftalenu w postaci pasty, którą otrzymuje się przez 10 godzinne gotowanie 41 części barwnika azowego z roztworem mrówczanu chromowego, zawierającego 9,12 części Cr_2O_3 , i odsączenie, zarabia się 600 częściami 6% -owego ługu sodowego. Do tego dodaje się 19,1 części barwnika azowego z dwuazowanego kwasu 1-oksy-2-amino-4-metylobenzeno-6-sulfonowego i 2-oksynaftalenu i mieszaninę gotuje w ciągu 4 godzin pod chłodnicą zwrotną. Po rozcieńczeniu w przybliżeniu do 1000 części objętościowych odsącza się od nieznacznych ilości zanieczyszczeń, przesącza zubożętnia bardzo rozcieńczonym kwasem solnym i niebiesko-fioletowy roztwór odparowuje w próżni do sucha.

Mieszany barwnik, zawierający chrom, otrzymuje się w postaci fioletowo-czarnego proszku, który barwi wełnę z kąpieli kwasnej na odcienie błękitu marynarskiego o bardzo dobrej trwałości.

Przykład XIV. 60 części związku chromowego barwnika azowego z dwuazowanego kwasu 1-amino-2-oksynaftaleno-4-sulfonowego i 2-oksynaftalenu, który otrzymuje się przez chromowanie w środowisku kwaśnym, rozpuszcza się w 800 częściach 4% -owego ługu sodowego, zadaje 15 częściami barwnika azowego z dwuazowanego 2-ami-

no-1-oksy-4-chlorobenzenu i 2-oksynaftalenu i gotuje w ciągu 3 ÷ 4 godzin, mieszając, pod chłodnicą zwrotną. Po słabem rozcieńczeniu odsącza się od nieznacznej ilości zanieczyszczeń, przesącz zobojętnia bardzo rozcieńczonym kwasem mineralnym i mieszany barwnik, zawierający chrom, wydziela, dodając soli kuchennej.

Stanowi on fioletowo-czarny proszek, łatwo rozpuszczalny w wodzie z zabarwieniem niebieskiem, i barwi wełnę z kąpieli kwaśnej na odcienie ciemnego błękitu marynarskiego o znakomitej trwałości.

Przykład XV. 83,2 części barwnika azowego z dwuazowanego kwasu 1-amino-2-oksynaftaleno-4-sulfonowego i 2-oksynaftalenu przeprowadza się w związek chromowy przez 8-godzinne gotowanie z mrówczanem chromowym, odpowiadającym 18,2 częściom Cr_2O_3 . Uzyskany związek chromowy po wydzieleniu rozpuszcza się razem z 46,1 części barwnika azowego z nitrowanego kwasu 1-dwuazo-2-oksynaftaleno-4-sulfonowego i 2-oksynaftalenu w 1600 częściach wody i 200 częściach 30%-owego ługu sodowego. Przy ogrzewaniu tego roztworu następuje szybkie połączenie obu barwników i już przy osiągnięciu punktu wrzenia można wykryć tylko ślady barwnika azowego. Mieszaninę utrzymuje się w stanie wrzenia w ciągu pół godziny, ochładza do 50° , zakwasza 10%-owym kwasem solnym i nieznaczną ilością kwasu mrówkowego do odczynu słabo kwaśnego przy próbie na lakmus, poczem utworzony barwnik, zawierający chrom, wydziela na gorąco przez wysolenie.

Rozpuszcza się on łatwo w wodzie z zabarwieniem czarno-niebieskiem i barwi wełnę z kąpieli, zakwaszonej kwasem organicznym i kwasem siarkowym, sposobem według patentu Nr 20068, na odcienie ciemnego błękitu marynarskiego o wybitnej trwałości.

Przykład XVI. 60 części związku chromowego, utworzonego przez chromowanie w

środkowisku kwaśnem barwnika azowego z nitrowanego kwasu 1-dwuazo-2-oksynaftaleno-4-sulfonowego i 2-oksynaftalenu rozpuszcza się na zimno w 1000 częściach wody, dodając 100 części 30%-owego ługu sodowego, dodaje 15,5 części barwnika azowego z dwuazowanego 4-nitro-2-amino-1-oksybenzenu i 2-oksynaftalenu i mieszaninę gotuje w ciągu 4 ÷ 5 godzin pod chłodnicą zwrotną. Następnie rozcieńcza się w przybliżeniu do 2000 części objętościowych wody, odsącza nieznaczne ilości zanieczyszczeń, przesącz ostrożnie zobojętnia 10%-owym kwasem mineralnym i mieszany barwnik, zawierający chrom, wydziela przez dodanie soli kuchennej. Stanowi on czarny proszek, który barwi wełnę, najkorzystniej z kąpieli, zakwaszonej kwasem organicznym i kwasem siarkowym, na odcienie głęboko czarne o znakomitej trwałości.

Przykład XVII. 10 części związku chromowego barwnika azowego z dwuazowanego kwasu 2-amino-4-nitro-1-oksybenzeno-6-sulfonowego i 1-fenilo-3-metylo-5-pyrazolonu rozpuszcza się, dodając 1,2 części 30%-owego ługu sodowego w 50 częściach gorącej wody. 1,5 części barwnika azowego z dwuazowanego kwasu 2-amino-4-sulfobenzoesowego i 1-(2'-metylo-4'-sulfofenilo)-3-metylo-5-pyrazolonu rozpuszcza się, dodając 0,6 części 30%-owego ługu sodowego, w 50 częściach wody. Oba roztwory łączy się ze sobą, gotuje 12 godzin pod chłodnicą zwrotną, poczem zobojętnia i odparowuje do sucha.

Otrzymuje się czerwonawy brunatny barwnik w postaci proszku, który w wodzie i 10%-owym roztworze sody rozpuszcza się z zabarwieniem pomarańczowo-żółtem, w 10%-owym zaś ługu sodowym, jak również stężonym kwasie siarkowym — z zabarwieniem żółtem, i barwi wełnę z kąpieli, zakwaszonej kwasem siarkowym, na odcienie pomarańczowe.

Przykład XVIII. 10 części związku chromowego barwnika z dwuazowanego kwasu 2-

amino - 4 - nitro - 1 - oksybenzeno - 6 - sulfonowego i 1-fenylo-3-metylo-5-pyrazolonu rozpuszcza się w 75 częściach gorącej wody, dodając 1,2 części 30%-owego ługu sodowego, i po dodaniu roztworu 1,5 części barwnika azowego z dwuazowanego kwasu 2-amino-4-sulfonobenzoesowego i 1-fenylo-3-metylo-5-pyrazolonu, jak również 0,7 części 30%-owego ługu sodowego, w 50 częściach wody, gotuje się 12 godzin pod chłodnicą zwrotną. Zobojętnia się i odparowuje do sucha.

Barwnik stanowi czerwonawobrunatny proszek, który rozpuszcza się w wodzie z zabarwieniem brunatnawożółtem, w rozcieńczonej sodzie i w ługu sodowym — z pomarańczowożółtem, w stężonym zaś kwasie siarkowym — z żółtem zabarwieniem i barwi wełnę z kąpieli, zakwaszonej kwasem siarkowym, na odcienie pomarańczowe.

Przykład XIX. 10 części związku chromowego barwnika z dwuazowanego kwasu 2-amino - 4 - nitro - 1 - oksybenzeno - 6 - sulfonowego i anilidu kwasu acetylooctowego rozpuszcza się w 400 częściach wody, dodając 2,4 części 30%-owego ługu sodowego, i zadaje roztworem 1,5 części barwnika z dwuazowanego kwasu 5-amino-2-oksybenzoesowego i 1,3-dwuoksybenzenu i 0,5 części wodorotlenku sodowego w 50 częściach wody. Gotuje się w ciągu 12 godzin i wysala.

Otrzymuje się barwnik w postaci suchego brunatnego proszku, który w 10%-owym roztworze sody i stężonym kwasie siarkowym rozpuszcza się z zabarwieniem żółtem, w 10%-owym zaś ługu sodowym — z zabarwieniem brunatnawo-żółtem i barwi wełnę z kąpieli, zakwaszonej kwasem siarkowym, na odcienie żółte.

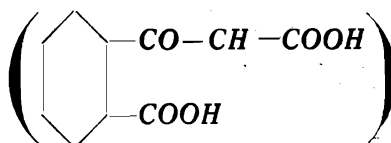
Przykład XX. 10 części związku chromowego barwnika z dwuazowanego kwasu 2 - amino - 4 - nitro - 1 - oksybenzeno - 6 - sulfonowego i 1-fenylo-3-metylo-5-pyrazolonu rozpuszcza się, dodając 0,8 części wodorotlenku sodowego, w 50 częściach wo-

dy, zadaje roztworem 1,5 części barwnika z dwuazowanego kwasu 5-amino-2-oksybenzoesowego i kwasu 2,4-dwuoksybenzoesowego, 0,7 części 30%-owego ługu sodowego w 50 częściach wody i gotuje w ciągu 12 godzin pod chłodnicą zwrotną.

Barwnik wydziela się przez dodanie soli kuchennej i przerabia dalej w sposób zwykły.

Stanowi on w stanie suchym proszek brunatny, który w wodzie i stężonym kwasie siarkowym rozpuszcza się z zabarwieniem brunatnożółtem i barwi wełnę z kąpieli, zakwaszonej kwasem siarkowym, na odcienie pomarańczowe.

Przykład XXI. 10 części związku chromowego barwnika z dwuazowanego 4-chloro-2-amino-1-oksybenzenu i kwasu benzo-ylooctowo-o-karbonowego



rozpuszcza się, dodając 1,2 części 30%-owego ługu sodowego, w 50 częściach wody. Do roztworu tego dodaje się roztworu 1,5 części barwnika z dwuazowanego kwasu 2-amino-4-sulfo-1-benzoesowego i 1-(2'-metylo - 4' - sulfofenylo) - 3 - metylo - 5 - pyrazolonu w 50 częściach wody i 0,6 części wodorotlenku sodowego. Gotuje się w ciągu 12 godzin, zobojętnia i odparowuje.

Otrzymuje się barwnik w postaci ciemnego proszku, który w wodzie, roztworze sody i ługu sodowym rozpuszcza się z zabarwieniem zielonym, w stężonym zaś kwasie siarkowym — z rubinowoczerwonym i barwi wełnę z kąpieli, zakwaszonej kwasem siarkowym, na odcienie żółtawo-zielone.

Przykład XXII. 28,5 części związku chromowego barwnika z dwuazowanego kwasu 2-amino-4-sulfobenzoesowego i 1-(2'-metylo-4'-sulfofenylo)-3-metylo - 5 - pyrazolonu i 4,6 części barwnika z dwuazowanego kwasu antranilowego i 1-(4'-sulfo-fenylo)-3-mety-

lo-5-pyrazolonu rozpuszcza się w 150 częściach wody i po dodaniu ługu sodowego do odczynu obojętnego zadaje 15 częściami krystalicznego octanu sodowego. Mieszaninę ogrzewa się do wrzenia w ciągu około 16 godzin pod chłodnicą zwrotną, poczem przesącza i przesącz odparowuje w próżni do sucha.

Otrzymany barwnik jest żółtawym proszkiem, który w wodzie, 10%-owym roztworze sody lub ługu sodowym rozpuszcza się z zabarwieniem żółtem o odcieniu czerwonym, w stężonym zaś kwasie siarkowym — z żółtem, o odcieniu zielonym i barwi wełnę na odcienie czerwono-żółte.

Przykład XXIII. 28,5 części związku chromowego barwnika z dwuazowanego kwasu 2-amino-4-sulfobenzoowego i 1-(2'-metylo - 4' - sulfofenylo) - 3 - metylo - 5 - pyrazolonu i 4 części barwnika z dwuazowanego kwasu 2-amino-4-sulfobenzoowego i 1-(3' - sulfo-fenylo) - 3 - metylo - 5 - pyrazolonu rozpuszcza się w 150 częściach wody i po dodaniu ługu sodowego do odczynu obojętnego zadaje 15 częściami krystalicznego octanu sodowego. Mieszaninę ogrzewa się do wrzenia w ciągu około 16 godzin pod chłodnicą zwrotną, poczem przesącza i przesącz odparowuje w próżni do sucha. Otrzymany barwnik stanowi żółto-brunatny proszek, który w wodzie, 10%-owym roztworze sody lub ługu sodowego rozpuszcza się z zabarwieniem żółtem o odcieniu czerwonym, w stężonym zaś kwasie siarkowym — z żółtem o odcieniu zielonym i barwi wełnę z kąpieli kwaśnej na odcienie czerwono-żółte.

Przykład XXIV. 24,8 części związku chromowego barwnika z dwuazowanego kwasu 4-nitro-2-amino-1-fenolo-6-sulfonowego i anilidu kwasu acetylooctowego i 4 części barwnika z dwuazowanego kwasu 2-amino-1-fenolo-4-sulfonowego i anilidu kwasu acetylooctowego ogrzewa się z 300 częściami wody i 5 częściami sody około 16 godzin pod chłodnicą zwrotną. Mieszaninę

reakcyjną zakwasza się rozcieńczonym kwasem octowym i wydziela związek chromowy przez dodanie soli kuchennej oraz przesącza.

Wysuszony barwnik stanowi proszek brunatny, który w wodzie i stężonym kwasie siarkowym rozpuszcza się z zabarwieniem żółtem o odcieniu czerwonym. Barwnik rozpuszcza się w 10%-owym roztworze sody lub ługu sodowego również z zabarwieniem żółtem o odcieniu czerwonym i barwi wełnę z kąpieli kwaśnej na odcienie czerwono-żółte.

Przykład XXV. 24,8 części związku chromowego barwnika z dwuazowanego kwasu 4-nitro-2-amino-1-fenolo-6-sulfonowego i anilidu kwasu acetylooctowego i 4,4 części barwnika z dwuazowanego kwasu 6-nitro-2-amino-1-fenolo-4-sulfonowego i anilidu kwasu acetylooctowego ogrzewa się do wrzenia z 300 częściami wody i 5 częściami sody około 16 godzin pod chłodnicą zwrotną. Mieszaninę reakcyjną zakwasza się następnie rozcieńczonym kwasem octowym i związek chromowy wydziela przez dodanie soli kuchennej oraz odsącza.

Wysuszony barwnik stanowi brunatny proszek, który w wodzie i stężonym kwasie siarkowym rozpuszcza się z zabarwieniem żółtem o odcieniu czerwonym. Barwnik jest rozpuszczalny w 10%-owym roztworze sody lub ługu sodowego z zabarwieniem żółtem o odcieniu czerwonym i barwi wełnę z kąpieli kwaśnej na odcienie brunatno-żółte.

Przykład XXVI. 26,9 części związku chromowego barwnika z dwuazowanego kwasu 2-amino-1-fenolo-4,6-dwusulfonowego i 2,4-dwuoksychinoliny i 4,5 części barwnika z dwuazowanego kwasu 4-chloro-2-amino-1-fenolo-6-sulfonowego i 2,4-dwuoksychinoliny ogrzewa się do wrzenia pod chłodnicą zwrotną ze 160 częściami wody i 5 częściami sody przez czas dłuższy. Następnie mieszaninę reakcyjną zobojętnia się, dodając kwasu solnego, i otrzymany roztwór odparowuje w próżni do sucha.

Otrzymany barwnik stanowi ciemny brunatno-czerwony proszek, który w wodzie, 10%-owym roztworze sody lub ługu sodowego rozpuszcza się z zabarwieniem niebiesko-czerwonym, w stężonym zaś kwasie siarkowym — z brunatno-żółtem i barwi wełnę z kąpieli kwaśnej na bordoczerwone odcienie, odporne na działanie alkaliów.

Przykład XXVII. 10 części związku chromowego barwnika z dwuazowanego kwasu 1-amino-2-oksynaftaleno-4-sulfonowego i 5,8-dwuchloro-1-oksynaftalenu rozpuszcza się, dodając 5,5 części 30%-owego ługu sodowego, w 400 częściach gorącej wody i po dodaniu roztworu 1,5 części barwnika z dwuazowanego kwasu 1-amino-2-oksynaftaleno-4-sulfonowego i 2-oksynaftalenu oraz 0,6 części ługu sodowego w 100 częściach wody gotuje 12 godzin. Barwnik wydziela się całkowicie przez dodanie soli kuchennej, odsącza i suszy; stanowi on ciemny proszek, który w wodzie, roztworze sody i rozcieńczonym ługu sodowym rozpuszcza się z zabarwieniem niebieskim i barwi wełnę z kąpieli, zakwaszonej kwasem siarkowym, na odcienie niebieskie.

Przykład XXVIII. 10 części związku chromowego barwnika z dwuazowanego 2-amino-4,6-dwunitro-1-oksybenzenu i kwasu 1-aminonaftaleno-4-sulfonowego rozpuszcza się, dodając 1,2 części 30%-owego ługu sodowego w 40 częściach wody; następnie dodaje się roztworu 1,5 części barwnika z dwuazowanego kwasu 2-amino-4-nitro-1-oksybenzeno-6-sulfonowego i anilidu kwasu acetylo-octowego w 0,4 częściach 30%-owego ługu sodowego i 40 częściach wody i gotuje w ciągu 12 godzin. Po ochłodzeniu barwnik wysala się i suszy. Stanowi on ciemny proszek, który w wodzie, 10%-owym roztworze sody i 10%-owym ługu sodowym rozpuszcza się z zabarwieniem zielonawym, w stężonym zaś kwasie siarkowym — z rubinowoczerwonym i barwi wełnę z kąpieli, zakwaszonej kwasem siarkowym, na odcienie oliwkowo-zielone.

Przykład XXIX. 2 części związku chromowego barwnika z nitrowanego kwasu 1-dwuazo-2-oksynaftaleno-4-sulfonowego i 2-oksynaftalenu rozpuszcza się, dodając 1,6 części 30%-owego ługu sodowego, w 400 częściach gorącej wody, następnie zadaje się roztworem 0,4 części barwnika z dwuazowanego kwasu 2-amino-1-oksybenzeno-4-sulfonowego i 2,4-dwuoksychinoliny w 0,7 częściach ługu sodowego (30%-owego) i 100 częściach wody i gotuje w ciągu 12 godzin pod chłodnicą zwrotną. Następnie przesącza się i przesącza odparowuje do sucha.

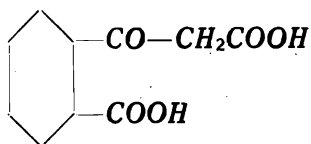
Barwnik stanowi ciemny proszek, który w wodzie, roztworze sody i ługu sodowym rozpuszcza się z zabarwieniem brunatnawo-fioletowym, w stężonym zaś kwasie siarkowym — z zabarwieniem czerwono-fioletowym i barwi wełnę z kąpieli zakwaszonej kwasem siarkowym na odcienie fioletowo-brunatne.

Przykład XXX. 2 części związku chromowego barwnika z nitrowanego kwasu 1-dwuazo-2-oksynaftaleno-4-sulfonowego i 2-oksynaftalenu rozpuszcza się, dodając 1,6 części żrącego ługu sodowego, w 400 częściach gorącej wody, poczem zadaje roztworem 0,4 części barwnika z dwuazowanego kwasu 2-amino-1-oksybenzeno-4,6-dwu-sulfonowego i 2,4-dwuoksychinoliny w 0,7 częściach 30%-owego ługu sodowego i 100 częściach wody i gotuje w ciągu 12 godzin pod chłodnicą zwrotną. Przesącza się i przesącza odparowuje do sucha.

Otrzymuje się barwnik w postaci ciemnego proszku, który w wodzie rozpuszcza się z zabarwieniem brudno-fioletowym, w roztworze sody i ługu sodowym — z brunatnawo-fioletowym, w stężonym zaś kwasie siarkowym — z czerwono-fioletowym i barwi wełnę z kąpieli, zakwaszonej kwasem siarkowym, na odcienie brunatno-fioletowe.

Przykład XXXI. 2 części związku chromowego barwnika z nitrowanego kwasu 1-dwuazo-2-oksynaftaleno-4-sulfonowego i 2-oksynaftalenu rozpuszcza się, dodając 1,6

części 30%-owego ługu sodowego, w 400 częściach gorącej wody, poczem zadaje roztworem 0,3 części barwnika z dwuazowanego 4-chloro-2-amino-1-oksybenzenu i kwasu benzoylooctowo-o-karbonowego



w 0,7 części 30%-owego ługu sodowego i 100 częściach wody i gotuje w ciągu 12 godzin pod chłodnicą zwrotną. Następnie przesącza się i przesącz odparowuje do sucha.

Otrzymuje się barwnik w postaci ciemnego proszku, który w wodzie, roztworze sody i ługu sodowym rozpuszcza się z zabarwieniem czarnawo-fioletowem, w stężonym zaś kwasie siarkowym — z zabarwieniem czerwono-fioletowem i barwi wełnę z kąpieli, zakwaszonej kwasem siarkowym, na odcienie czarno-szare.

Przykład XXXII. 9,8 części związku barwnika chromowego z dwuazowanego kwasu 5-amino-2-oksybenzoesowego i 1-(3'-sulfofenylo)-3-metylo-5-pyrazolonu i 1,8 części barwnika z dwuazowanego kwasu 5-amino-2-oksybenzoesowego i 1-(2'-metylo-4'-sulfofenylo)-3-metylo-5-pyrazolonu ogrzewa się ze 150 częściami wody i 6 częściami octanu sodowego w ciągu około 18 godzin w temperaturze wrzenia. Następnie barwnik wysala się przez dodanie soli kuchennej i odsącza.

Wysuszony barwnik stanowi brunatno-czerwony proszek, który w wodzie rozpuszcza się z zabarwieniem brunatno-pomarańczowem, w 10%-owym roztworze sody — z brunatno-żółtem, w 10%-owym ługu sodowym — z żółtem i w stężonym kwasie siarkowym — z pomarańczowo-żółtem. Barwnik barwi wełnę z kąpieli kwaśnej na odcienie żółto-pomarańczowe.

Przykład XXXIII. 10 części związku chromowego barwnika azowego z dwuazo-

wanego kwasu 2-amino-4-nitro-1-oksybenzeno-6-sulfonowego i 2-oksynaftalenu rozpuszcza się, dodając 1,2 części wodorotlenku sodowego, w 50 częściach gorącej wody. Zadaje się roztworem 0,8 części wodorotlenku sodowego i 1,5 części barwnika z dwuazowanego kwasu 2-amino-4-nitro-1-oksybenzeno-6-sulfonowego i 1-oksy-4-metylobenzenu w 50 częściach wody i gotuje w ciągu 12 godzin. Barwnik wysala się i suszy. Stanowi on ciemny proszek, który w wodzie, 10%-owym roztworze sody i 10%-owym ługu sodowym rozpuszcza się z zabarwieniem czerwonym, w stężonym zaś kwasie siarkowym — z rubinowoczerwonym i barwi wełnę z kąpieli, zakwaszonej kwasem siarkowym, na odcienie czarnawo-brunatne.

Przykład XXXIV. 20 części związku chromowego barwnika z dwuazowanego 4-nitro-2-aminofenolu i 2-oksynaftalenu, który zawiera 1 atom chromu na dającą się chromować grupę cząsteczki barwnika, gotuje się z 1000 częściami wody i 20 częściami 30%-owego ługu sodowego i dodaje 2,7 części soli sodowej barwnika z dwuazowanego 2-amino-1-fenolo-4-sulfoamidu i 2-oksynaftalenu, poczem całość ogrzewa się w ciągu 40 godzin pod chłodnicą zwrotną do wrzenia. Następnie słabo zakwasza się rozcieńczonym kwasem mrówkowym, przyczem barwnik wydziela się całkowicie. Po przesączeniu, przemyciu i wysuszeniu otrzymuje się brunatno-czarny proszek, który w wodzie i roztworze sody rozpuszcza się trudno z zabarwieniem brunatno-fioletowem, w ługu sodowym — z czerwono-brunatnem i w stężonym kwasie siarkowym — z czerwono-fioletowem. Z roztworu w lakierze nitrocelulozowym otrzymuje się na odpowiednich podłożach powłoki fioletowo-brunatne.

Przykład XXXV. 10 części związku chromowego barwnika z dwuazowanego kwasu 2-amino-4-nitro-1-oksybenzeno-6-sulfonowego i 4-metylo-1-oksybenzenu rozpuszcza się, dodając 4 części 30%-owego lu-

gu sodowego, w 100 częściach gorącej wody. Następnie dodaje się roztworu 1,5 części barwnika z dwuazowanego kwasu 2-amino - 6 - nitro - 1 - oksybenzeno - 4 - sulfonowego i 2-oksynaftalenu w 0,7 części 30%-owego ługu sodowego i 100 częściach wody i ogrzewa kilka godzin pod chłodnicą zwrotną. Po zobojętnieniu kwasem octowym barwnik wydziela się przez dodanie soli kuchennej.

Barwnik w stanie suchym stanowi ciemny proszek, w wodzie i rozcieńczonych alkaliach rozpuszcza się z zabarwieniem brunatnym, w stężonym zaś kwasie siarkowym — z żółtawo-brunatnym i barwi wełnę z kąpieli, zakwaszonej kwasem siarkowym, na odcienie czarnawo-brunatne.

Przykład XXXVI. 10 części związku chromowego barwnika z dwuazowanego kwasu 2-amino-4-nitro-1-oksybenzeno-6-sulfonowego i 4-metylo-1-oksybenzenu rozpuszcza się, dodając 4 części 30%-owego ługu sodowego, w 100 częściach wody gorącej. Do tego dodaje się roztworu 1,5 części barwnika z dwuazowanego 2-amino-4-nitro-1-oksybenzenu i 1,3-dwuoksybenzenu w 0,7 części 30%-owego ługu sodowego i 150 częściach wody i gotuje kilka godzin pod chłod-

nicą zwrotną. Zobojętnia się kwasem octowym i barwnik wysala.

Barwnik ten stanowi w stanie suchym ciemny proszek, który w wodzie i rozcieńczonych alkaliach rozpuszcza się z zabarwieniem czerwono-brunatnym, w stężonym zaś kwasie siarkowym — z żółtawo-brunatnym i barwi wełnę z kąpieli, zakwaszonej kwasem siarkowym, na odcienie ciemno-brunatne.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania mieszanych barwników azowych, zawierających chrom, działaniem barwników azowych, zawierających chrom, na odmienne barwniki azowe, zawierające grupy, wiążące metal, znamienny tem, że ogrzewanie obu składników reakcji przeprowadza się w środowisku alkalicznym, najlepiej w obecności alkaliów żrących.

Gesellschaft
für Chemische Industrie
in Basel.

Zastępca: M. Skrzykowski,
rzecznik patentowy.