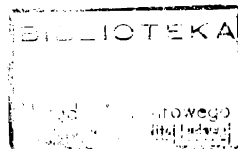


Warszawa, 17 lutego 1934 r.

2

C09b 45/16

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 19322.

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

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

Sposób otrzymywania barwników azowych zawierających chrom.

Patent dodatkowy do patentu Nr 19321.

Zgłoszono 31 października 1931 r.

Udzielono 8 listopada 1933 r.

Pierwszeństwo: 14 listopada 1930 r. (Szwajcaria).

Najdłuższy czas trwania patentu do 8 listopada 1948 r.

Według patentu Nr 19321 można otrzymać związki chromowe, wywodzące się od barwników, wytworzonych z dwuazowanych kwasów 1-amino-2-oksynaftaleno-4-sulfonowych i naftoli, traktując te barwniki środkami oddającymi chrom w obecności takiej ilości jonów metali alkalicznych, która ani nie działa wysalająco na barwnik, ani na właściwości farbiarskie produktu i odparowując roztwór reakcyjny najkorzystniej w próżni, ewentualnie po przesączeniu.

Wykryto obecnie, że można otrzymać zawierające chrom barwniki, których ogólnie

właściwości, jak np. łatwa rozpuszczalność w wodzie, wrażliwość na rozcieńczone kwasy mineralne, a zwłaszcza zachowanie się pod względem farbiarskim są takie same, jak i właściwości barwników, otrzymanych według patentu Nr 19321, które jednakże różnią się od tych ostatnich dodatnio pod względem odcieni osiągniętych wybarwień, o ile na mieszaninę dających się chromować barwników azowych, zawierającą co najmniej jeden barwnik azowy z dwuazowanych kwasów 1-amino-2-oksynaftaleno-4-sulfonowych i naftoli, działa się środkami oddającymi chrom.

Traktowanie to odbywa się w ten sposób, że mieszaninę barwników azowych ogrzewa się ze środkiem chromującym w odpowiednim środowisku; szczególnie korzystne wyniki daje przytem ze wspomnianych w patencie Nr 19321 środków chromujących szczawian chromowy bądź sam, bądź zmieszany z innymi środkami chromującymi (np. mieszanina siarczanu chromowego i szczawianu chromowego).

Oprócz tych środków chromujących można stosować również zawierający chrom barwnik azowy, otrzymany w sposób zwykły lub według patentu Nr 19321.

Jony metali alkalicznych wpływają korzystnie na właściwości utworzonego kompleksu, a mianowicie tak pod względem rozpuszczalności barwnika, jak i jego zdolności ciągnięcia i wyrównywania. Ilość jonów metali alkalicznych z jednej strony nie powinna być zbyt mała, gdyż nie osiągnie się korzystnych właściwości kompleksu; z drugiej zaś strony nie powinna być zbyt duża, gdyż działa wtedy na barwnik wysalająco i wpływa ujemnie na zachowanie się kompleksu pod względem farbiarskim. Ilość jonów metali alkalicznych, zapomocą której osiąga się najlepsze działanie, należy każdorazowo ustalić zapomocą prób.

Stosunek mieszaniny barwników, jakie należy stosować może się wahać w szerokich granicach.

Dobry wynik chromowania jest zależny jednak nie tylko od środka chromującego lub ilości jonów metali alkalicznych, lecz również i od innych warunków: jak np. czasu, temperatury, środka rozcieńczającego i stężenia jonów wodorowych, w których prowadzi się chromowanie; warunki te mogą się zmieniać w sposób najróżnorodniejszy i jest rzeczą praktyki określić w każdym poszczególnym przypadku, jakie warunki będą najkorzystniejsze.

Zawierające chrom barwniki, otrzymane według wynalazku, można wybarwiać

z kąpeli kwaśnej i wywoływać w kąpeli farbiarskiej o zwiększonej kwasowości; nadają się one do barwienia włókien zwierzęcych, do wyrobu lakierów i można je stosować również do druku i do farbowania skór.

Przykład I. 303 części wag. barwnika azowego, otrzymanego z nitrowanego kwasu 1-dwuazo-2-naftolo-4-sulfonowego i β -naftolu, 98,5 części wag. barwnika azowego, wytworzonego z kwasu 1-dwuazo-2-naftolo-4-sulfonowego i α -naftolu, 25,2 części wag. barwnika azowego, otrzymanego z kwasu 4-nitro-2-dwuazo-1-fenolo-6-sulfonowego i 1-fenylo-3-metylo-5-pyrazolonu zawieszają się w 8000 częściach wody. Do tej zawiesiny dodaje się 22 części 30%-ego ługu sodowego i 34 części mrówczanu sodowego, a następnie 4,4%-ego roztworu siarczynu chromowego, odpowiadającego 76 częściom Cr_2O_3 , jak również roztworu szczawianu chromowego zawierającego 7,6 części Cr_2O_3 . Następnie mieszaninę ogrzewa się i gotuje, mieszając, w ciągu 2 — 3 godzin, poczem powstały związek chromowy trzech barwników wydziela się zapomocą odparowywania w próżni do sucha. Ciągnięcie on na wełnę z kwaśnej kąpeli, dając czyste odcienie czarne o doskonałej odporności.

Przykład II. Do 8000 części wody wprowadza się:

303 części barwnika azowego, otrzymanego z nitrowanego kwasu 1-dwuazo-2-naftolo-4-sulfonowego i β -naftolu, 98,5 części barwnika azowego z kwasu 1-dwuazo-2-naftolo-4-sulfonowego i α -naftolu i 25,2 części barwnika azowego z kwasu 4-nitro-2-dwuazo-1-fenolo-6-sulfonowego i 1-fenylo-3-metylo-5-pyrazolonu. Po dokładnem wymieszaniu dodaje się ponadto: 80 części mrówczanu sodowego, 45 części siarczynu sodowego wyprażonego, następnie roztwór chromowy, odpowiadający 83,6 częściom Cr_2O_3 , otrzymany zapomocą 700 części 12%-ej pasty wodorotlenku chromowego,

95 części krystalicznego kwasu szczawio-
wego i 63 części 50% -ego kwasu fluorowo-
dorowego. Mieszając dokładnie, doprowa-
dza się mieszaninę reakcyjną do wrzenia,
utrzymując ją w stanie wrzącym w ciągu
2 — 3 godzin. Następnie roztwór czarnofio-
letowy kompleksu chromowego odparowuje
się w próżni do sucha na kąpeli wodnej.
Ciągnie on na wełnę z kąpeli kwaśnej, da-
jąc czyste odcienie czarne o doskonałej od-
porności.

Stosując w tym przykładzie zamiast 303
części barwnika azowego, otrzymanego z
nitrowanego kwasu 1-dwuazo-2-naftolo-4-
sulfonowego i β -naftolu, 352,3 części tego
barwnika i zamiast 98,5 części barwnika a-
zowego, wytworzonego z kwasu 1-dwuazo-
2-naftolo-4-sulfonowego i α -naftolu, 49,3 te-
go barwnika, wówczas otrzymany związek
zespolony barwi wełnę na kolory czarne,
które posiadają odcienie nieco bardziej
czerwone.

Przykład III. 303 części barwnika azo-
wego z nitrowanego kwasu 1-dwuazo-2-nafto-
lo-4-sulfonowego i β -naftolu, 98,5 części
barwnika azowego z kwasu 1-dwuazo-2-
naftolo-4-sulfonowego i α -naftolu, 25,2 czę-
ści barwnika azowego z kwasu 4-nitro-2-
dwuazo-1-fenolo-6-sulfonowego i 1-fenilo-
3-metylo-5-pyrazolonu wprowadza się do
8000 części wody. Następnie dodaje się 68
części krystalicznego mrówczanu sodowego,
75 części prażonego siarczynu sodowego,
oraz roztwór chromowy, odpowiadający
83,6 częściom Cr_2O_3 , otrzymany zapomocą
rozpuszczenia pasty wodorotlenku chromo-
wego z 63 częściami krystalicznego kwasu
szczawioowego w 115 częściach kwasu siar-
kowego (93%). Po ogrzaniu utrzymuje się
mieszaninę reakcyjną w stanie wrzenia w
ciągu $1\frac{1}{2}$ do 2 godzin i wydziela powstały
związek chromowy zapomocą odparowywa-
nia w próżni do sucha. Z kwaśnej kąpeli
ciągnie on na wełnę, dając czyste odcienie
czarne o doskonałej odporności.

W powyższym przykładzie użyty do

rozpuszczania chromu kwas siarkowy moż-
na z takim samym skutkiem zastąpić rów-
noważną ilością kwasu solnego.

Przykład IV. 86 części związku chro-
mowego, otrzymanego według przykładu
I patentu Nr 19321, rozpuszcza się w 900
częściach wody, dodaje 12,5 części barwni-
ka azowego z nitrowanego kwasu 1-dwu-
azo-2-naftolo-4-sulfonowego i β -naftolu, po-
czem gotuje w ciągu 4 godzin pod chłodni-
cą zwrotną. Utworzony barwnik o komple-
ksie chromowym wydziela się zapomocą
odparowania roztworu w próżni. Przedsta-
wia on czarny proszek, łatwo rozpuszczalny
w wodzie, barwiący ją na kolor fioletowo-
czarny. Z kwaśnej kąpeli ciągnie on na
wełnę, dając odcienie czarne o doskonałej
odporności.

Przykład V. Przygotowuje się kąpiel
farbiarską z 2000 części wody, 6 — 8 czę-
ści kwasu mrówkowego, który to kwas moż-
na dodawać przy barwieniu w dawkach do-
wolnych, 3 — 4 części związku chromowe-
go, otrzymanego według danych przykła-
du III patentu Nr 19321 i 0,5 części barwni-
ka, wytworzonego z nitrowanego kwasu 1-
dwuazo-2-naftolo-4-sulfonowego i α -nafto-
lu. Następnie do kąpeli tej wprowadza się
100 części wełny w temperaturze $90^\circ C$, bar-
wi w ciągu $\frac{1}{4}$ godziny, poczem w ciągu $\frac{1}{2}$
godziny gotuje. Temperaturę tę utrzymuje
się jeszcze przez czas pewien, dopóki bar-
wnik nie zostanie wyciągnięty, wówczas do-
daje się jeszcze 6 — 7 części stężonego
kwasu siarkowego i gotuje do chwili całko-
witego wywołania barwnika, co wymaga o-
koło 1 godziny. Wełna zostaje zabarwiona
na głęboki kolor czarny o doskonałej od-
porności.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania zawierających
chrom barwników azowych według pa-
tentu Nr 19321, znamienny tem, że miesza-
ninę dających się chromować barwników
azowych, zawierającą co najmniej jeden

barwnik wytworzony z dwuazowanych kwasów 1-amino-2-oksynaftaleno-4-sulfonowych i naftoli, traktuje się środkami oddającymi chrom w obecności takiej ilości jonów metali alkalicznych, która nie działa na barwnik wysalająco, ani też nie wpływa ujemnie na właściwości farbiarskie produktu i roztwory reakcyjne, i, ewentualnie po przesączeniu, odparowuje, najkorzystniej w próżni.

2. Sposób według zastrz. 1, znamien-

ny tem, że jako środki oddające chrom stosuje się chromowane barwniki azowe.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że chromowanie skutecznia się bądź w kąpieli farbiarskiej, bądź na włóknie.

Gesellschaft für Chemische
Industrie in Basel.
Zastępca: K. Czempiński,
rzecznik patentowy.