

Wydano 30 sierpnia 1941

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

227/134

Nr 29986

Kl. 22 f, 7

J. R. Geigy A.-G., Bazyleja

C09c 1/34

**Sposób wytwarzania związków chromowych barwników zaprawowych,
rozpuszczających się w rozpuszczalnikach organicznych, zawierających
grupy wodorotlenowe**

Zgłoszono 5 lutego 1938

Udzielono 11 sierpnia 1941

Pierwszeństwo: 6 lutego 1937 (Szwajcaria)

Stwierdzono, że związki chromowe barwników zaprawowych, które mogą zawierać grupy karboksylowe i sulfonowe i które w znanych rozpuszczalnikach organicznych są trudno rozpuszczalne albo nierozpuszczalne, posiadają właściwości zasadowe, dzięki czemu przy traktowaniu ich silnie kwaśno reagującymi związkami w obecności rozpuszczalników organicznych lub środków tworzących z nimi zawiesiny wiążą kwasy i przechodzą w wartościowe związki chromu, łatwo lub łatwiej rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych, zwłaszcza zawierających grupy wodorotlenowe, jak np. niższych alkoholach, eterach etylenoglikolojednoetylowych i estrach ety-

lenoglikolojednoacylowych, mleczanie etylowym itd. Jako środki silnie kwaśne wchodzi w rachubę zwłaszcza kwasy mineralne, sole kwaśne albo związki oddziaływające silnie kwaśno wskutek hydrolizy lub rozszczepienia.

Przy otrzymywaniu tych związków postępuje się najlepiej w ten sposób, iż nierozpuszczalne lub trudno rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych związki chromowe odpowiednich barwników zaprawowych, otrzymane przez chromowanie znanymi sposobami, miesza się z rozpuszczalnikami organicznymi, np. niższymi alkoholami, i zadaje w temperaturach od 50 — 80°C silnie kwaśnymi środkami, aż do cał-

kowitego rozpuszczenia. Po odparowaniu lub oddestylowaniu rozpuszczalnika, najlepiej w niższej temperaturze i przy ciśnieniu zmniejszonym, otrzymuje się przeważnie proszki o połysku metalicznym, rozpuszczalne zwłaszcza w niższych alkoholach.

Chromowanie i późniejszą przemianę na chromowe związki zespolone można skutecznie w jednym toku pracy, jeżeli substancji kwaśnych doda się od razu do mieszaniny, składającej się z środka chromującego i rozpuszczalnika organicznego, zawierającego grupy wodorotlenowe.

Przy rozpuszczaniu lub wytwarzaniu zawiesin tych barwników lub kwasów barwników w apolarnych rozpuszczalnikach organicznych, które nie rozpuszczają tworzących się połączeń, jak np. w nitrobenzenie, i następne traktowanie silnie kwaśno reagującą solą chromową (np. chlorkiem chromyłu) albo mieszaniną, składającą się ze środka chromującego i silnie kwaśno reagującej soli, w podwyższonej temperaturze, otrzymuje się również bezpośrednio związki nierozpuszczalne w rozpuszczalnikach apolarnych, lecz rozpuszczalne w rozpuszczalnikach, zawierających grupy wodorotlenowe.

Jako silnie kwaśne związki stosowane według wynalazku można przytoczyć: z kwasów mineralnych — kwasy: solny, bromowodorowy, nadchlorowy, siarkowy, azotowy, borofluorowodorowy, krzemofluorowodorowy itd., z kwaśnych soli: kwaśny siarczan sodu, kwaśny fluorek sodu itd., z kwaśnych soli działających kwaśno przy hydrolizie: chlorek glinu, cynku, żelaza, pirofosforan dwusodowy itd. W pewnych przypadkach wystarczą także silne kwasy organiczne, jak kwas chlorooctowy, kwas trójchlorooctowy itd.

Związki otrzymane według tego sposobu odznaczają się dobrą rozpuszczalnością w rozpuszczalnikach organicznych, zawierających grupy wodorotlenowe, zwłaszcza w niższych alkoholach, w eterach etyleno-

glikolojednoalkylowych i estrach etylenoglikolojednoacylowych, mniej rozpuszczalne są w glicerynie; częściowo zaś rozpuszczają się one również w wodzie. Dzięki bardzo dobrej odporności na działanie światła można je stosować wszędzie tam, gdzie konieczna jest dobra rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych, zawierających grupy wodorotlenowe, albo mieszaninach do celów specjalnych, np. do druku papieru, zapraw drzewnych itd.

Przykłady poniższe objaśniają sposób postępowania.

Przykład I. 106 części związku chromowego eriochromazurołu *B* (Schultz, Farbstofftabellen 1931 No. 838), otrzymanego przez chromowanie 91,8 części wolnego kwasu barwnika zmieszanego z 300 częściami alkoholu za pomocą 33 części dwuchromianu sodu, w temperaturze podwyższonej, w postaci nierozpuszczalnego fioletowoniebieskiego proszku, rozrabia się z 500 częściami alkoholu i dobrze mieszając zadaje w ciągu około 1 godziny w 60 — 78°C 50 częściami 33%-owego kwasu solnego, dodawanego kroplami, przy czym związek barwnika z metalem z barwą niebieską przechodzi całkowicie do roztworu. Przez oddestylowanie alkoholu i wysuszenie pozostałości w próżni w 40°C otrzymuje się około 120 części fioletowoniebieskiego proszku o połysku żółtawym rozpuszczalnego w 10% na zimno w niższych alkoholach. Wyfarbowania laków z tego proszku wyróżniają się bardzo dobrą odpornością na działanie światła.

Związek o podobnych właściwościach otrzymuje się stosując zamiast kwasu solnego 50 części 31%-owego kwasu azotowego. Reakcję powyższą można również przeprowadzać przy pomocy kwasu bromowodorowego, kwasu siarkowego, kwasu nadchlorowego, kwasu borofluorowodorowego itd.

Przykład II. 5 części związku chromowego eriochromazurołu *B* zarabia się z 40

częściami alkoholu na zawieszinę i miesza z 3,5 części chlorku glinu w 78°C w ciągu 90 minut. Otrzymuje się czysto niebieski klarowny roztwór. Po odparowaniu alkoholu pozostaje niebieski proszek, rozpuszczający się bardzo dobrze w niższych alkoholach itd., który w lakach estrów celulozy posiada bardzo dobrą odporność na działanie światła.

Podobne związki otrzymuje się przy traktowaniu chromowanego eriochromazurolu *B* za pomocą chlorku żelaza lub cyny.

Przykład III. 5 części związku chromowego eriochromazurolu *B* miesza się w 40 częściach alkoholu w 78°C po dodaniu stężonego roztworu wodnego 5 części dwusiarczuanu sodu, aż związek chromu przejdzie do roztworu z barwą niebieską o odcieniu czerwonym.

Przykład IV. 4,6 części kwasu barwnika eriochromazurolu *B* rozpuszcza się w 90 częściach nitrobenzenu w 50°C i po dodaniu w ciągu 2 godzin 5,7 części chlorku chromylu miesza się jeszcze przez dalsze 5 godzin. Wydziela się przy tym ciemnoniebieski osad, który odsysa się i przemywa benzenem. Produkt rozpuszcza się w niższych alkoholach z barwą niebieską o odcieniu czerwonym.

Przykład V. 123 części nierozpuszczalnego związku chromowego zaprawowego barwnika ftaleinowego, otrzymanego z kwasu dwumetyloaminooksybenzoylobenzoesowego i kwasu β - rezorcylowego w kwasie siarkowym przez ogrzewanie w ciągu kilku godzin do 55 — 60°C i chromowanego znany sposób, miesza się z 500 częściami alkoholu i zadaje w 60 — 78°C stale mieszając w ciągu 1 godziny kroplami 40 częściami 33%-owego kwasu solnego albo 60 częściami 31%-owego kwasu azotowego. Otrzymuje się roztwór zabarwiony na czerwono-brunatny kolor. Przez oddestylowanie alkoholu i wysuszenie w próżni otrzymuje się 136 części czer-

wono-brunatnego proszku o zielonym połysku, rozpuszczającego się w niższych alkoholach, a także łatwo we wodzie z żółtawo-czerwoną barwą. W alkoholu etylowym rozpuszcza się ponad 10%. Wyfarbowania laków estrów celulozy odznaczają się dobrą trwałością na światło.

Przykład VI. 5 części związku chromowego barwnika otrzymanego według przykładu V miesza się z 40 częściami alkoholu w 70°C i w ciągu 2 godzin zadaje kroplami nasyconym wodnym roztworem 8 części kwasu chlorooctowego. Tworzy się roztwór zabarwiony na niebieskoczerwony kolor. Za pomocą tych nowych związków można barwić estry laków celulozy na niebieskawoczerwone odcienie o dobrej odporności na światło.

Przykład VII. 106 części nierozpuszczalnego związku chromu barwnika trójfenylo-metanowego, otrzymanego przez skondensowanie 1 mola *p* - dwumetyloaminobenzaldehydu z 2 molami kwasu *o* - krezotynowego, miesza się z 500 częściami alkoholu i w temperaturze 60 — 78°C w ciągu 60 minut zadaje kroplami 50 częściami 31%-owego kwasu azotowego. Otrzymuje się przy tym fioletowy klarowny roztwór. Przez oddestylowanie alkoholu i wysuszenie pozostałości w próżni otrzymuje się fioletowy proszek o żółtawym połysku, który rozpuszcza się w niższych alkoholach w ilości 10% lub większej. Zamiast kwasu azotowego można stosować również kwas solny itd.

Przykład VIII. 136 części związku chromowego zieleni naftochromowej *G* (Schultz No. 851) miesza się z 600 częściami alkoholu i w temperaturze 60 — 78°C stale mieszając zadaje 50 częściami 33%-owego kwasu solnego dodając go kroplami w ciągu godziny, przy czym utworzony związek przechodzi do roztworu z zieloną barwą. Przez oddestylowanie alkoholu i wysuszenie pozostałości w próżni otrzymuje się 150 części ciemnozielonego proszku,

rozpuszczającego się w ilości 10% lub większej w alkoholu etylowym. Związek ten barwi laki estrów celulozy na zielony kolor trwały na światło.

Przykład IX. Przez dodanie 3,5 części dwuchromianu sodu do roztworu zawierającego w 100 częściach alkoholu 10,4 części wolnego kwasu barwnika zieleni naftochromowej G i 7,5 części 33%-owego kwasu solnego otrzymuje się w 60°C przy dobrym mieszaniu w ciągu kilku minut i następnym podwyższeniu temperatury do 78°C i gwałtownym wrzeniu zielony roztwór nowego związku chromowego.

Tym samym sposobem można otrzymać również roztwory alkoholowe związków chromowych innych barwników zaprawowych, np. eriochromazurolu B, barwnika według przykładu V itd.

Przykład X. 500 części alkoholu miesza się z 106 częściami barwnika, otrzymanego z kwasu metylenodwu - o - krezotynowego i 3 - metylo - 1 - fenylo - 5 - pirazolonu, chromowanego znany sposób, np. wodnym roztworem fluorku chromu. Mieszaninę ogrzewa się do 60 — 78°C, następnie zadaje 40 częściami 33%-owego kwasu solnego albo 50 częściami 31%-owego kwasu azotowego, dodając go kroplami w ciągu godziny, i otrzymuje się klarowne brązowe roztwory nowego związku chromu. Przez oddestylowanie alkoholu i wysuszenie w próżni otrzymuje się ciemnobrązowy proszek rozpuszczający się w ilości 10% lub większej w niższych alkoholach, który w lakach i filmach z nich wytworzonych odznacza się bardzo dobrą trwałością na światło.

Przykład XI. 5,8 części związku chromowego barwnika trójfenylometanowego, wytworzonego przez kondensację 1 mola 2 - chloro - 5 - sulfobenzaldehydu z 2 mólami kwasu o-krezotynowego i przez chromowanie soli sodowej w wodzie za pomocą octanu chromu albo w alkoholu za pomocą dwuchromianu, w postaci związku rozpuszczalnego w wodzie, lecz całkowicie nie rozpuszczalnego w rozpuszczalnikach organicznych, miesza się z 40 częściami alkoholu i mieszaninę zadaje w temperaturze 60 — 65°C stale mieszając 3,5 częściami 33%-owego kwasu solnego przez dodawanie go kroplami w ciągu 45 minut. Przy tym postępowaniu przechodzi wszystko do roztworu z niebieską barwą. Po odpędzeniu alkoholu otrzymuje się fioletowy połyskujący proszek rozpuszczalny dobrze w niższych alkoholach itd.

Podobnie zachowują się związki chromowe barwników chromazurolu S (Schultz No. 841) i eriochromcyaninu R (Schultz 840).

Przykład XII. 100 części związku chromowego barwnika azowego trudno rozpuszczalnego w wodzie i alkoholu, otrzymanego z dwuazowanego kwasu antranilowego i kwasu salicylowego z następnym chromowaniem kwasu barwnika za pomocą dwuchromianu sodu w alkoholu albo za pomocą octanu chromu lub podobnym środkiem w wodzie, miesza się z 800 częściami alkoholu w 70 — 78°C i zadaje 40 częściami 33%-owego kwasu solnego dodając go kroplami w ciągu 80 minut i stale mieszając. Początkowo nierozpuszczalny związek przechodzi do roztworu z żółtobrązową barwą. Przez oddestylowanie alkoholu i wysuszeniu w próżni otrzymuje się nowy związek w postaci brązowego proszku, który rozpuszcza się łatwo w ilości 10% lub większej w niższych alkoholach.

Podobnie zachowuje się związek chromowy chromocitroniny R (Schultz No. 432).

Przykład XIII. 5,5 części związku chromowego barwnika, otrzymanego z dwuazowanego kwasu 4 - nitro - 2 - aminofenolo - 6 - sulfonowego, sprzężonego z 1,3 dwuoksybenzenem, który uzyskuje się np. przez chromowanie barwnika za pomocą dwuchromianu w alkoholu, w postaci brązowego proszku mało rozpuszczalnego

w alkoholu miesza się z 40 częściami alkoholu i przeprowadza do roztworu przez wkrapianie 1,7 części 33%-owego kwasu solnego w 65°C w ciągu 45 minut. Przez odparowanie alkoholu otrzymuje się z czerwobrazowego roztworu brązowy proszek znacznie lepiej rozpuszczalny w niższych alkoholach.

Podobnie zachowują się związki chromowe innych barwników o - oksyazowych np. barwników otrzymanych z dwuazowego kwasu 4 - nitro - 2 - amino - fenolo - 6 - sulfonowego i β - naftolu albo 2,4 - dwuoksychinoliny itd.

Przykład XIV. 6 części nierozpuszczalnego związku chromowego alizaryny, otrzymanego przez chromowanie np. dwuchromianem w alkoholu, miesza się z 40 częściami alkoholu i mieszaninę zadaje 5 częściami 33%-owego kwasu solnego dodając go kroplami w 65 — 70°C w ciągu 45 minut i stale mieszając, przy czym wszystko przechodzi do roztworu z czerwobrazową barwą. Przez odparowanie alkoholu otrzymuje się ciemnobrazowy proszek bardzo łatwo rozpuszczalny w niższych alkoholach z fioletowobrazową barwą.

Podobnie zachowują się związki chromowe podstawionej alizaryny np. 3 - nitroalizaryny i kwasu alizaryno - 3 - sulfonowego.

Przykład XV. 8 części związku chromowego błękitu celastynowego B (Schultz No. 1015), otrzymanego np. przez chromowanie barwnika w wodzie za pomocą octanu chromu, w postaci nierozpuszczalnego niebieskiego proszku, miesza się z 50 częściami alkoholu o temperaturze 65°C i wkrapla w ciągu 3 godzin mieszając 6,5 części 33%-owego kwasu solnego. Związek nierozpuszczalny przechodzi przy tym do

roztworu przeważnie z czysto niebieską barwą. Przez odparowanie rozpuszczalnika otrzymuje się nowy związek w postaci proszku łatwo rozpuszczalnego w niższych alkoholach.

Podobne wyniki otrzymuje się ze związkami chromowymi barwników gallocyjany, fioletu modnego itd.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania związków chromowych barwników zaprawowych, rozpuszczalnych w rozpuszczalnikach organicznych, które posiadają grupy wodorotlenowe, ewentualnie grupy nadające rozpuszczalność w wodzie, znamienny tym, że na połączenia zespolone chromu z barwnikami zaprawowymi trudno rozpuszczalne albo nierozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych, otrzymane przez chromowanie znanymi sposobami, działa się związkami silnie kwaśno reagującymi, zwłaszcza kwasami mineralnymi albo solami kwaśnymi względnie takimi związkami, które działają kwaśno wskutek hydrolizy lub rozszczepienia, w obecności rozpuszczalników organicznych lub środków tworzących zawiesiny z tymi związkami.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że działanie związkami silnie kwaśno reagującymi łączy się bezpośrednio z procesem chromowania.

3. Sposób według zastrz. 2, znamienny tym, że zamiast związku kwaśno oddziałującego i środka chromującego stosuje się chlorek chromyłu.

J. R. Geigy A. - G.
Zastępca: inż. St. Głowacki
rzecznik patentowy