



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr ———

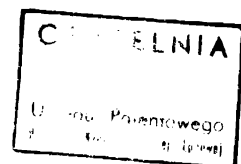
Int. Cl.⁴ C09B 67/22

Zgłoszono: 87 01 22 (P. 263803)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 88 01 07

Opis patentowy opublikowano: 1990 01 31



Twórcy wynalazku: Andrzej Kujawski, Lucjan Szuster, Andrzej Gawłowski,
Jerzy Jabłoński, Marek Olma

Uprawniony z patentu tymczasowego: Ośrodek Badawczo-Rozwojowy
Przemysłu Barwników „Organika”,
Zgierz (Polska)

Sposób otrzymywania środka do barwienia włókien pochodzenia roślinnego, wełny, poliamidu, papieru oraz skóry

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania środka do barwienia włókien pochodzenia roślinnego, wełny, poliamidu, papieru oraz skóry, zawierającego mieszaninę nowych tetrakisazowych barwników pochodnych stilbenu o ogólnych wzorach 1–3, w których A oznacza resztę eteru metylowego m-amino-p-krezolu, albo resztę m-ksylidyny, m-toluidyny lub o-toluidyny, a B oznacza resztę N-fenylowej lub N-acylowej pochodnej kwasu aminonaftolosulfonowego lub -dwusulfonowego albo N-fenylowej pochodnej kwasu aminonaftalenosulfonowego. Otrzymywany sposobem według wynalazku środek do barwienia barwi włókna pochodzenia roślinnego, wełnę, poliamid, papier oraz skórę, w zależności od użytych składników biernych, na kolor brunatny o różnych odcieniach.

Sposobem według wynalazku tetrazuje się 4,4'-dwuaminostilbeno-2,2'-dwusulfonowy i sprzęga otrzymany związek tetrazoniowy z eterem metylowym m-amino-p-krezolu, m-ksylidyną, m-toluidyną lub o-toluidyną, a uzyskany barwnik o ogólnym wzorze 4, w którym A ma wyżej podane znaczenie, tetrazuje się i sprzęga wytworzony związek tetrazoniowy z mieszaniną N-fenylowej lub N-acylowej pochodnej kwasu aminonaftolosulfonowego lub -dwusulfonowego albo N-fenylowej pochodnej kwasu aminonaftalenosulfonowego z produktem rozfrakcjonowywania kwasu karbolowego, uzyskiwanym z przerobu smoły surowej lub z fenolanów z wód ściekowych, zawierającym mieszaninę o-, m- i p-krezoli z domieszką ksylenoli i ewentualnie fenolu, znanym pod nazwą Trójkrezolu względnie sprzęga się wytworzony związek tetrazoniowy barwnika disazowego najpierw z N-fenyłową lub N-acyłową pochodną kwasu aminonaftalenosulfonowego lub -dwusulfonowego albo z N-fenylowej pochodną kwasu aminonaftalenosulfonowego, a następnie z określonym wyżej produktem rozfrakcjonowywania kwasu karbolowego albo w odwrotnej kolejności — najpierw z określonym wyżej produktem rozfrakcjonowywania kwasu karbolowego, a następnie z N-fenyłową lub N-acyłową pochodną kwasu aminonaftolosulfonowego lub -dwusulfonowego albo z N-fenyłową pochodną kwasu aminonaftalenosulfonowego. Proces tetrazowania barwnika o wzorze 4 prowadzi się w środowisku po reakcji jego syntezy lub po wydzieleniu tego barwnika.

Za pomocą środka do barwienia otrzymywanego sposobem według wynalazku uzyskuje się na włóknach pochodzenia roślinnego, wełnie, poliamidzie, papierze i skórze wybarwienia odznaczające się dobrymi odpornościami na czynniki mokre i na światło. Środek ten może zastępować znane i stosowane dotychczas brunaty oparte na kancerogennej benzydynie.

Wynalazek ilustrują następujące przykłady, w których części i procenty oznaczają części i procenty wagowe, a stopnie temperatury podano w stopniach Celsjusza:

Przykład I. 18,5 części (0,05 mola) kwasu 4,4'-dwuaminostilbeno-2,2'-dwusulfonowego w postaci soli sodowej rozpuszcza się w 200 częściach wody i dodaje do otrzymanego roztworu 50 części lodu, uzyskując w ten sposób temperaturę 2°. Następnie dodaje się 35 części objętościowych 30% kwasu solnego, po czym wypada osad, a temperatura środowiska osiąga 8°. W tych warunkach tetrazuje się, dodając stopniowo 25 części objętościowych 4 n azotynu sodowego. Temperatura środowiska podnosi się do 14–15°. Nadmiar kwasu azotawego kontroluje się papierkiem jodoskrobiowym, a kwasowość środowiska — papierkiem Kongo. Oddzielnie rozpuszcza się 13,7 części eteru metylowego m-amino-p-krezolu w 150 częściach wody z dodatkiem 5,5 części sody i dodaje uzyskany roztwór składnika biernego do otrzymanej opisanym wyżej sposobem zawiesiny tetrazozwiązku kwasu 4,4'-dwuaminostilbeno-2,2'-dwusulfonowego. Temperatura masy reakcyjnej osiąga 20°. Octanem sodu ustala się pH środowiska na 2,5, po upływie 2 godzin dodaje się sody do pH 5, a po upływie następnych 2 godzin podwyższa się pH roztworem sody do 6. Nadmiar składnika biernego kontroluje się zdwuazowaną p-nitroaniliną. Po 12 godzinach wydziela się barwnik disazowy przez wysolenie i odsącza. Pastę barwnika disazowego umieszcza się w 500 częściach wody i miesza do uzyskania jednorodnej zawiesiny, po czym dodaje się 40 części objętościowych 30% kwasu solnego i 200 części lodu i tetrazuje za pomocą 25 części objętościowych 4 n azotynu sodowego. Reakcję tetrazowania prowadzi się w temperaturze 5°. Przebieg reakcji kontroluje się papierkiem jodoskrobiowym na obecność kwasu azotawego, a papierkiem Kongo na kwasowość. Oddzielnie rozpuszcza się 8,2 części Trójkrezolu i 7,8 części kwasu 2-fenyloamino-8-naftolo-6-sulfonowego w 100 częściach wody z dodatkiem 5 części ługu sodowego i 22 części sody. Do tego roztworu dodaje się masę zawierającą tetrazowany barwnik disazowy, kontrolując obecność składnika biernego. Temperatura sprzęgania wynosi 5°, a pH środowiska 8,6–9,0. Po 12 godzinach wydziela się mieszaninę barwników przez wysolenie, odsącza i suszy. Otrzymuje się 68 części środka do barwienia, barwiącego włókna pochodzenia roślinnego, wełnę, poliamid, papier i skórę na kolor brunatny.

Przykład II. Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie I, stosując jako mieszaninę składników biernych do drugiego sprzęgania mieszaninę 2,1 części Trójkrezolu i 30 części kwasu 1-acetyloamino-8-naftolo-3,6-dwusulfonowego, którą rozpuszcza się w 100 częściach wody z dodatkiem 2 części ługu sodowego i 40 części sody. Otrzymuje się 77,5 części środka do barwienia, barwiącego włókna pochodzenia roślinnego, wełnę, poliamid, papier i skórę na kolor brunatny.

Przykład III. Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie I, stosując do pierwszego sprzęgania zamiast eteru metylowego m-amino-p-krezolu 12,1 części m-ksylidyny, którą rozpuszcza się w 150 częściach wody z dodatkiem 12 części objętościowych 30% kwasu solnego. Otrzymuje się 64,5 części środka do barwienia, barwiącego włókna pochodzenia roślinnego, wełnę, poliamid, papier i skórę na kolor brunatny.

Przykład IV. Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie I, stosując zamiast eteru metylowego m-amino-p-krezolu 10,7 części m-toluidyny, którą rozpuszcza się w 150 częściach wody z dodatkiem 12 części objętościowych 30% kwasu solnego. Otrzymuje się 64 części środka do barwienia, barwiącego włókna pochodzenia roślinnego, wełnę, poliamid, papier i skórę na kolor brunatny.

Przykład V. Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie I, przy czym drugie sprzęganie prowadzi się w dwu etapach — najpierw rozpuszcza się 6,2 części Trójkrezolu w 75 częściach wody z dodatkiem 4 części ługu sodowego i 24 części sody, do tego roztworu dodaje się masę zawierającą tetrazowany barwnik disazowy, a po 3 godzinach dodaje się do uzyskanej masy roztwór 15,8 części kwasu 2-fenyloamino-8-naftolo-6-sulfonowego w 75 częściach wody z dodat-

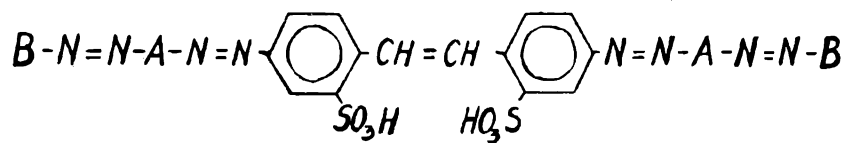
kiem 6 części sody. Otrzymuje się 68 części środka do barwienia, barwiącego włókna pochodzenia roślinnego, poliamid, wełnę, papier i skórę na kolor brunatny.

P r z y k ł a d VI. Postępuje się sposobem opisanym, w przykładzie I, przy czym drugie sprzęganie prowadzi się w dwu etapach — najpierw rozpuszcza się 15,8 części kwasu 2-fenyloamino-5-naftolo-7-sulfonowego w 75 częściach wody z dodatkiem 30 części sody, do tego roztworu dodaje się masę zawierającą tetrazowany barwnik disazowy, a po 3 godzinach dodaje się do uzyskanej masy roztwór 6,2 części Trójkrezolu w 75 częściach wody z dodatkiem 4 części ługu sodowego. Otrzymuje się 68,5 części środka do barwienia, barwiącego włókna pochodzenia roślinnego, wełnę, poliamid, papier i skórę na kolor brunatny.

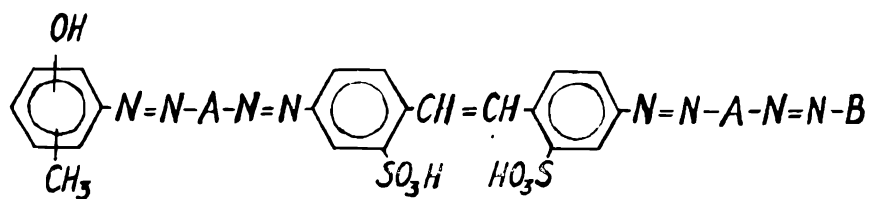
Przykład VII. Postępuje się sposobem podanym w przykładzie I, stosując do drugiego sprzęgania zamiast kwasu 2-fenyloamino-8-naftolo-6-sulfonowego 7,5 części kwasu fenyloamino-naftalenosulfonowego. Otrzymuje się 65 części środka do barwienia, barwiącego włókna pochodzenia roślinnego, wełnę, poliamid, papier i skórę na kolor brunatny.

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

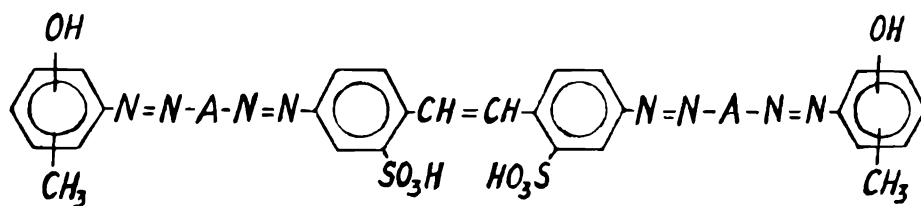
Sposób otrzymywania środka do barwienia włókien pochodzenia roślinnego, wełny, poliamidu, papieru oraz skóry, zawierającego mieszaninę nowych tetrakisazowych barwników pochodnych stilbenu o ogólnych wzorach 1–3, w których A oznacza resztę eteru metylowego m-amino-p-krezolu albo resztę m-ksylidyny, m-toluidyny lub o-toluidyny, a B oznacza resztę N-fenyłowej lub N-acyłowej pochodnej kwasu aminonaftolosulfonowego lub -dwusulfonowego albo N-fenyłowej pochodnej kwasu aminonaftalenosulfonowego, **znamienny tym**, że kwas 4,4'-dwuaminostilbeno-2,2'-dwusulfonowy tetrazuje się i sprzęga otrzymany związek tetrazoniowy z eterem metylowym m-amino-p-krezolu, m-ksylidyną, m-toluidyną lub o-toluidyną, a uzyskany barwnik o ogólnym wzorze 4, w którym A ma wyżej podane znaczenie, tetrazuje się i sprzęga wytworzony związek tetrazoniowy z mieszaniną N-fenyłowej lub N-acyłowej pochodnej kwasu aminonaftolosulfonowego lub -dwusulfonowego albo N-fenyłowej pochodnej kwasu aminonaftalenosulfonowego z produktem rozfrakcjonowywania kwasu karbolowego, uzyskiwanym z przerobu smoły surowej lub z fenolanów z wód ściekowych, zawierającym mieszaninę o-, m- i p-krezoli z domieszką ksylenoli i ewentualnie fenolu względnie sprzęga się wytworzony związek tetrazoniowy barwnika disazowego najpierw z N-fenyłową lub N-acyłową pochodną kwasu aminonaftolosulfonowego lub -dwusulfonowego albo z N-fenyłową pochodną kwasu aminonaftalenosulfonowego, a następnie z określonym wyżej produktem rozfrakcjonowywania kwasu karbolowego albo w odwrotnej kolejności — najpierw z określonym wyżej produktem rozfrakcjonowywania kwasu karbolowego, a następnie z N-fenyłową lub N-acyłową pochodną kwasu aminonaftolosulfonowego lub -dwusulfonowego albo z N-fenyłową pochodną kwasu aminonaftalenosulfonowego.



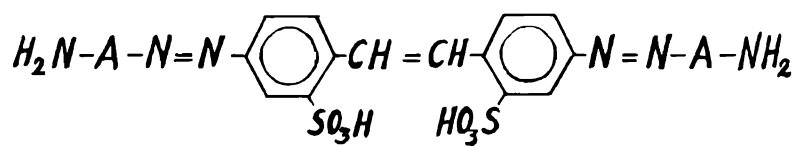
wzór 1



wzór 2



wzór 3



wzór 4