

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY
PATENTU TYMCZASOWEGO

94322

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 16.07.74 (P. 172769)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.06.75

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1977

MKP C09b 39/00

Int. Cl.¹. C09B 39/00

CZYTELNIA

Urzedu Patentowego
Rzeczpospolitej Polskiej

Twórcy wynalazku: Andrzej Kujawski, Jan Gmaj, Lucjan Szuster,
Andrzej Gawłowski

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

Sposób otrzymywania mono- i poliazowych,
ewentualnie metalokompleksowych barwników rozpuszczalnych w wodzie

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania barwników rozpuszczalnych w wodzie, mono- i poliazowych, ewentualnie metalokompleksowych, przy użyciu jako składnika biernego roztworu rezorcyny w nasyconym roztworze siarczynu sodowego.

W przemysłowych procesach wytwarzania barwników azowych rezorcynę stosuje się jako składnik bierny – środkowy bądź końcowy, przede wszystkim w syntezie barwników bezpośrednich, kwasowych i metalokompleksowych.

Rezorcynę, otrzymaną w skali przemysłowej na drodze alkalicznego stapiania kwasu m-benzenodwusulfonowego, stosuje się, między innymi w technologii wytwarzania barwników, w postaci wyodrębnionej z masy stopowej, pozbawionej całkowicie środków redukujących, co powoduje szybkie utlenianie się rezorcyny, a zwłaszcza jej roztworu w procesie przygotowywania składnika biernego.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że proces sprzęgania w obecności siarczynu sodowego, będącego związkiem redukującym, przebiega bez rozkładu związku dwuazoniowego, przy czym otrzymane w ten sposób barwniki nie zawierają produktów utleniania i charakteryzują się w związku z tym dużą czystością barwy.

Celem wynalazku jest zastosowanie składnika biernego zabezpieczonego przed utlenianiem obecnością związku redukującego, co pozwala na uniknięcie reakcji utleniania składnika biernego przy jego przygotowywaniu do sprzęgania, a także podczas przebiegu procesu sprzęgania.

Sposobem według wynalazku do otrzymywania barwników rozpuszczalnych w wodzie, mono- i poliazowych, ewentualnie metalokompleksowych, na drodze znanych reakcji dwuazowania amin albo dwuamin aromatycznych lub barwników azowych zawierających grupy aminowe i sprzęgania uzyskanych związków dwuazoniowych ze składnikami biernymi oraz ewentualnie na drodze reakcji metalizowania otrzymanych barwników, przy użyciu rezorcyny jako składnika biernego – środkowego bądź końcowego, stosuje się rezorcynę w postaci roztworu zawierającego siarczyn sodowy, uzyskanego przez rozpuszczenie w wodzie masy po alkalicznym stapianiu kwasu m-benzenodwusulfonowego, zobojętnienie i oddzielenie wytworzonego nasyczonego roztworu od wytrąconych ilości siarczynu sodowego oraz nastawienie na pH właściwe dla prowadzonego procesu

sprzęgania. Masę po alkalicznym stapieniu kwasu m-benzenodwusulfonowego rozpuszcza się w takiej ilości wody, by zawartość rezorcyny w roztworze wynosiła 10–30%. W przypadku konieczności przechowywania wodnego roztworu rezorcyny zakwasza się go do pH 2–3, co powoduje jego stabilność.

Zastosowany w opisanym wyżej sposobie według wynalazku roztwór rezorcyny wskutek obecności czynnika redukującego, jakim jest siarczyn sodowy, nie zawiera części utlenionych, dzięki czemu uzyskuje się bardzo dobre jakościowo barwniki. Postępowanie opisanym wyżej sposobem umożliwia równocześnie wyeliminowanie z technologii wytwarzania rezorcyny dla celów przemysłu barwnikarskiego, a tym samym – z cyklu produkcyjnego, obejmującego syntezę półproduktów barwnikarskich oraz syntezę gotowych barwników, pracochłonnych i kosztownych operacji, związanych z wyodrębnianiem rezorcyny, obniżając w poważny sposób koszt wytwarzania zarówno tego półproduktu, jak i otrzymany przy jego użyciu barwników.

Wynalazek ilustrują, nie ograniczające jego zakresu, następujące przykłady, w których części i procenty oznaczają części i procenty wagowe, a stopnie temperatury zostały podane w stopniach Celsjusza.

Przykład I. Do zawiesiny 86,5 części kwasu sulfanilowego w 500 częściach wody dodaje się 152 części 30% kwasu solnego, chłodzi całość do temperatury 5° i dwuazuje za pomocą 115 części 4 n wodnego roztworu azotynu sodowego.

Oddzielnie zobojętnia się do pH = 7 250 części 22% roztworu rezorcyny, otrzymanego przez rozpuszczenie w wodzie masy po alkalicznym stapieniu kwasu m-benzenodwusulfonowego, zawierającej rezorcynę i siarczyn sodowy i odsączenie od siarczynów. Do zobojętnionego roztworu dodaje się 100 części sody i rozcieńcza całość wodą do 1000 części objętościowych. Uzyskany opisanym wyżej sposobem roztwór zdwuazowanego kwasu sulfanilowego dodaje się następnie do 1000 części zalkalizowanego roztworu rezorcyny.

Po zakończeniu reakcji sprzęgania dodaje się do masy poreakcyjnej, bez wyodrębniania otrzymanego barwnika monoazowego, 110 części sody i poddaje całość sprzęganiu z zawiesiną związku dwuazoniowego, uzyskaną przez rozpuszczenie 131 części 4-amino-2-sulfodwufenyloaminy w 500 częściach wody z dodatkiem 55 części sody i dwuazowanie za pomocą 115 części 4 n roztworu azotynu sodowego w obecności 212 części 30% kwasu solnego. Produkt reakcji wysala się, odsącza i suszy. Otrzymuje się barwnik disazowy, barwiący skórę na kolor brunatny.

Sposobem opisanym w przykładzie I można otrzymać szereg barwników o ogólnym wzorze 1, w którym A i A₁ oznaczają reszty składników czynnych. Dalsze kolejne przykłady wykonania wynalazku tym sposobem, na drodze sprzęgania w dowolnej kolejności zdwuazowanych składników czynnych z rezorcyną w postaci określonego wyżej roztworu, ilustruje tablica I.

Przykład XIII. 18,9 części kwasu 3-hydroksy-4-aminobenzenosulfonowego rozpuszcza się w 150 częściach wody, dodaje 5,75 części 30% kwasu solnego, chłodzi do temperatury 0–2°C i dwuazuje za pomocą 25 części 4 n wodnego roztworu azotynu sodowego.

Oddzielnie zobojętnia się do pH = 7 104 części 11% roztworu rezorcyny, otrzymanego przez rozpuszczenie w wodzie masy po alkalicznym stapieniu kwasu m-benzenodwusulfonowego, zawierającej rezorcynę i siarczyn sodowy i odsączenie od siarczynów. Do zobojętnionego roztworu dodaje się 14 części 100% ługu sodowego i rozcieńcza całość wodą do 200 części objętościowych. Uzyskany opisanym wyżej sposobem roztwór zdwuazowanego kwasu 3-hydroksy-4-aminobenzenosulfonowego dodaje się następnie do 200 części zalkalizowanego roztworu rezorcyny.

Po zakończeniu reakcji sprzęgania dodaje się do otrzymanego roztworu barwnika monoazowego 25 części siarczynu miedziowego i miedziuje w temperaturze 50° w ciągu 2 godzin. Po zakończeniu miedziowania wydziela się barwnik przez wysolenie i zakwaszenie.

25,7 części chlorowodoru benzydiny wsypuje się do 200 części wody, dodaje 28,8 części 30% kwasu solnego i tetrazuje za pomocą 50 części 4 n roztworu azotynu sodowego. Do uzyskanego roztworu związku dwuazoniowego dodaje się roztwór 13,8 części kwasu salicylowego w 150 częściach wody z dodatkiem 22 części sody. Do otrzymanej masy, zawierającej produkt jednostronnego sprzęgania tetrazowanej benzydiny z kwasem salicylowym, dodaje się roztwór wytworzonego opisanym wyżej sposobem miedziowanego barwnika monoazowego w 150 częściach wody z dodatkiem 14,3 części sody. Po odsączeniu i wysuszeniu otrzymuje się barwnik trisazowy, barwiący bawełnę i skórę na kolor brunatny.

Sposobem opisanym w przykładzie XIII można otrzymać szereg barwników o niesymetrycznej budowie, przedstawionych za pomocą ogólnego wzoru 2, w którym A oznacza atom wodoru lub resztę składnika czynnego, zawierającego jedną grupę aminową, B oznacza resztę składnika biernego, a X oznacza resztę składnika czynnego, będącego dwuaminą aromatyczną.

Dalsze kolejne przykłady wykonania wynalazku tym sposobem ilustruje tablica II, w której podano użyte w tych przykładach składniki czynne A oraz X i składniki bierne B. Barwniki, których składniki podano w tabeli II, otrzymuje się bądź na drodze sprzęgania barwnika monoazowego, ewentualnie metalizowanego, uzys-

kanego przez sprzężanie zdwuazowanej aminy aromatycznej z rezorcyną w postaci określonego wyżej roztworu i ewentualne następne metalizowanie, z produktem jednostronnego sprzężania tetrazowanej dwuaminy aromatycznej ze składnikiem biernym bądź też na drodze sprzężania tetrazowanej dwuaminy dwustronnie z rezorcyną w postaci określonego wyżej roztworu lub jednostronnie, w dowolnej kolejności, z rezorcyną w postaci omawianego roztworu i innym składnikiem biernym i ewentualnie następnego sprzężania otrzymanego barwnika disazowego ze zdwuazowanym składnikiem czynnym oraz ewentualnego następnego metalizowania.

Dalsze kolejne przykłady otrzymywania analogicznym sposobem barwników o symetrycznej budowie, przedstawionych za pomocą ogólnego wzoru 3, w którym A i A₁ oznaczają atomy wodoru lub reszty składników czynnych, zawierających po jednej grupie aminowej, a X oznacza resztę składnika czynnego, będącego dwuaminą aromatyczną, ilustruje tablica III.

Przykład XXXV. W 120 częściach wody rozpuszcza się 24,7 części soli sodowej kwasu naftionowego, dodaje 28 części 30% kwasu solnego i dwuazuje za pomocą 25 części 4 n wodnego roztworu azotynu sodowego.

Oddzielnie zobojeźnia się do pH = 7 37 części 30% roztworu rezorcyny, otrzymanego przez rozpuszczenie w wodzie masy po alkalicznym stapieniu kwasu m-benzenodwusulfonowego, zawierającej rezorcynę i siarczyny sodowej i odsączenie od siarczynów. Do zobojeźnionego roztworu dodaje się 14 części 100% ługu sodowego i rozcieńcza całość wodą do 200 części objętościowych. Uzyskany opisany wyżej sposobem roztwór zdwuazowanego kwasu naftionowego dodaje się następnie do 200 części zalkalizowanego roztworu rezorcyny.

Po zakończeniu reakcji sprzężania dodaje się do masy poreakcyjnej, bez wyodrębniania otrzymanego barwnika monoazowego, 18 części 50% ługu sodowego i poddaje całość sprzężaniu z zawiesiną związku dwuazoniowego, uzyskaną przez rozbejtanie w 120 częściach wody 32 części kwasu 1-amino-8-naftalo-3,6-dwusulfonowego i dwuazowanie za pomocą 25 części 4 n wodnego roztworu azotynu sodowego w obecności 17 części 30% kwasu solnego.

Do masy po reakcji sprzężania dodaje się następnie, celem rozpuszczenia wytrąconego barwnika disazowego, 18 części 50% roztworu ługu sodowego, chłodzi całość do temperatury 8° i sprzęga z roztworem związku dwuazoniowego, otrzymanym przez rozbejtanie 13,8 części p-nitroaniliny w 100 częściach wody z dodatkiem 13,5 części stężonego kwasu siarkowego, mieszanie w ciągu 1 godziny i dwuazowanie za pomocą 25 części 4 n wodnego roztworu azotynu sodowego. Uzyskany produkt wysala się i odsącza. Otrzymuje się barwnik trisazowy, barwiący bawełnę i skórę na kolor brunatny.

Postępując sposobem, opisany w przykładzie XXXV, można otrzymać szereg barwników o ogólnym wzorze 4, w którym A, A₁ i A₂ oznaczają reszty składników czynnych.

Dalsze przykłady wykonania wynalazku tym sposobem ilustruje tablica IV.

Przykład XLII. 18,5 części kwasu 4,4'-dwuaminostilbeno-2,2'-dwusulfonowego rozpuszcza się w 200 częściach wody z dodatkiem 4 części ługu sodowego, dodaje lodu i zakwasza 34 częściami 30% kwasu solnego. Otrzymaną zawiesinę tetrazuje się w temperaturze 10–15° działaniem 30 części 4 n wodnego roztworu azotynu sodowego i sprzęga z mieszaniną 12 części kwasu 2-amino-8-naftolo-6-sulfonowego i 16 części kwasu 1-amino-8-naftolo-3,6-dwusulfonowego, rozpuszczoną w 200 częściach wody z dodatkiem 50 części węgla sodowego. Do uzyskanej mieszaniny barwników disazowych dodaje się 115 części 30% kwasu solnego i tetrazuje w temperaturze 0–5° za pomocą 30 części 4 n wodnego roztworu azotynu sodowego.

Oddzielnie zobojeźnia się do pH = 7 100 części 11% roztworu rezorcyny, otrzymanego przez rozpuszczenie w wodzie masy po alkalicznym stapieniu kwasu m-benzenodwusulfonowego zawierającej rezorcynę i siarczyny sodowej i odsączenie od siarczynów. Do zobojeźnionego roztworu dodaje się 50 części węgla sodowego i rozcieńcza całość wodą do 200 części objętościowych. Uzyskaną opisany wyżej sposobem zawiesinę mieszaniny tetrazowanych barwników disazowych sprzęga się następnie z 200 częściami zalkalizowanego roztworu rezorcyny. Mieszaninę barwników wysala się, odsącza i suszy. Otrzymuje się mieszaninę barwników, barwiącą włókna pochodzenia roślinnego oraz skórę na kolor czarny z odcieniem zielonym.

Przykład XLIII. Do 160 części wody dodaje się 6,95 części kwasu 4,4'-dwuaminostilbeno-2,2'-dwusulfonowego i 1,74 części kwasu 4,4'-dwuaminodwufenyloamino-2-sulfonowego, a następnie 2 części ługu sodowego i miesza całość do rozpuszczenia się zawiesiny. Do uzyskanego roztworu dodaje się 1,75 części 30% kwasu solnego, chłodzi do temperatury 0–2° i tetrazuje przy pomocy 3,5 części azotynu sodowego, rozpuszczonych w 12 częściach wody. Otrzymaną mieszaninę związków tetrazoniowych poddaje się sprzężaniu z 12 częściami kwasu 2-amino-8-naftolo-6-sulfonowego, rozpuszczonymi w 200 częściach wody z dodatkiem 25 części sody. Do uzyskanego roztworu barwników disazowych dodaje się 57,5 części 30% kwasu solnego i tetrazuje w temperaturze 6–8° przy pomocy 3,5 części azotynu sodowego, rozpuszczonych w 12 częściach wody.

Oddzielnie zobojętnia się do pH = 7 50 części 11% roztworu rezorcyny, otrzymanego przez rozpuszczenie w wodzie masy po alkalicznym stopianiu kwasu m-benzenodwusulfonowego zawierającej rezorcynę i siarczyn sodowy i odsączenie od siarczynów. Do zobojętnionego roztworu dodaje się 25 części sody i rozcieńcza całość wodą do 100 części objętościowych. Uzyskaną opisanym wyżej sposobem zawieszinę mieszaniny tetrazowanych barwników disazowych wlewa się do 100 części objętościowych zalkalizowanego roztworu rezorcyny. Wydzielony osad odsącza się i suszy. Otrzymuje się mieszaninę barwników, barwiącą włókna pochodzenia roślinnego oraz skórę na kolor czarny.

Tablica I

Przykład	Składnik czynny A	Składnik czynny A ₁	Barwa
II	kwas 1-aminobenzeno-4-sulfonowy	2,4-dwumetyloanilina	ciemny brunat
III	kwas 1-aminobenzeno-4-sulfonowy	kwas 2,4-dwuaminobenzenosulfonowy	brunat
IV	kwas 1-aminobenzeno-4-sulfonowy	1-amino-4-sulfonaftalen	brunat
V	4-amino-2-sulfodwufenyloamina	4-amino-4'-nitro-2'-sulfodwufenyloamina	czerwony brunat
VI	4-amino-2-sulfodwufenyloamina	3-nitro-4-aminotoluen	niebieski brunat
VII	4-amino-2-sulfodwufenyloamina	kwas 1-aminonaftaleno-6-sulfonowy	niebieski brunat
VIII	kwas 4-aminofenylometanosulfonowy	kwas 4-aminofenylometanosulfonowy	brunat
IX	p-nitroanilina	dehydrotio-p-tołuidyna	żółty brunat
X	kwas 2-hydroksy-4-amino-benzoesowy	kwas p-nitroanilinosulfonowy	ciemny brunat
XI	kwas 1-amino-8-naftolo-3,6-dwu-sulfonowy	nitro-p-fenilenodwuamina	brunat
XII	kwas 1-amino-8-naftolo-3,6-dwu-sulfonowy	4-amino-4'-nitro-2'-sulfodwufenyloamina	ciemny brunat

Tablica II

Przykład	Składnik bierny B	Składnik czynny A (lub wodór)	Składnik czynny X	Barwa
XIV	kwas salicylowy	anilina	kwas 2,4-dwuaminobenzenosulfonowy	brunat
XV	kwas 2,4-dwuaminobenzenosulfonowy	wodór	3,3-dwuamino-dwufenylo-mocznik	ciemny brunat
XVI	kwas salicylowy	anilina	benzydyna	jasny brunat
XVII	rezorcyna	kwas sulfanilowy	4,4'-dwuamino-2-sulfodwufenyloamina	czerwony brunat
XVIII	kwas salicylowy	kwas sulfanilowy	benzydyna	żółty brunat
XIX	fenol	kwas 3-amino-4-hydroksy-benzenosulfonowy	kwas 4,4'-dwuaminostilbeno-2,2'-dwusulfonowy	czerwony brunat
XX	kwas salicylowy	3-amino-4-fenolobenzenosulfonowy	benzydyna	brunat do miedziowania
XXI	kwas salicylowy	kwas naftionowy	benzydyna	żółty brunat
XXII	4-sulfo-1,3-fenilenodwuamina	anilina	2-hydroksy-5-nitro-1,3-fenilenodwuamina	brunat

Tablica III

Przykład	Składnik czynny A (lub wodór)	Składnik czynny A ₁ (lub wodór)	Składnik czynny X	Barwa
XXIII	wodór	wodór	4,4'-dwuamino-2-sulfodwufenylamina	czerwony brunat
XXIV	wodór	wodór	kwas 3,5-dwuamino-4-chlorobenzosulfonowy	brunat
XXV	kwas sulfanilowy	wodór	kwas 3,5-dwuamino-4-chlorobenzosulfonowy	ciemny brunat
XXVI	kwas sulfanilowy	wodór	2,2'-dwsulfobenzydyna	brunat
XXVII	kwas sulfanilowy	wodór	benzydyna	brunat
XXVIII	kwas sulfanilowy	wodór	o-tolidyna	brunat
XXIX	p-nitroanilina	wodór	kwas 2,4-dwuaminobenzosulfonowy	żółty brunat
XXX	kwas sulfanilowy	kwas sulfanilowy	benzydyna	brunat
XXXI	2-amino-4,6-dwunitrofenol	kwas 1-amino-8-naftolo-3,6-dwsulfonowy	4,4'-dwuaminodwufenylsiarczek	brunat
XXXII	kwas sulfanilowy	wodór	kwas 4,4'-dwuaminostilbeno-2,2'-dwsulfonowy	brunat
XXXIII	kwas sulfanilowy	wodór	4,4'-dwuaminodwufenylmocznik	brunat
XXXIV	kwas sulfanilowy	wodór	4,4'-dwuaminobenzanilid	brunat

Tablica IV

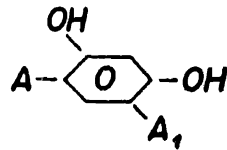
Przykład	Składnik czynny A	Składnik czynny A ₁	Składnik czynny A ₂	Barwa
XXXVI	kwas 1-amino-8-naftolo-3,6-dwsulfonowy	p-nitroanilina	4-nitro-2-sulfo-4'-aminodwufenylamina	brunat
XXXVII	kwas 1-amino-8-naftolo-3,6-dwsulfonowy	p-nitroanilina	2,4-dwunitroanilina	ciemny brunat
XXXVIII	kwas 1-amino-8-naftolo-3,6-dwsulfonowy	6,8-dwsulfo-2-naftylamina	produkt sprzęgania tetrazowanej benzydyny z kwasem salicylowym	brunat
XXXIX XL	kwas sulfanilowy p-nitroanilina	kwas sulfanilowy kwas 2-hydroksy-3-amino-5-sulfobenzoowy	benzydyna 4-amino-4'-nitrodwufenylamina	brunat brunat do miedziowania
XLI	kwas 3-amino-4-hydroksybenzosulfonowy	p-nitroanilina	4-amino-4'-nitrodwufenylamina	brunat do miedziowania

Zastrzeżenia patentowe

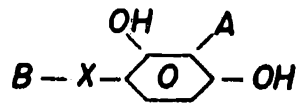
1. Sposób otrzymywania mono- i poliazowych, ewentualnie metalokompleksowych barwników rozpuszczalnych w wodzie, na drodze dwuazowania amin albo dwuamin aromatycznych lub barwników azowych zawierających grupy aminowe i sprzęgania uzyskanych związków dwuazoniowych ze składnikami biernymi oraz ewentualnie na drodze metalizowania otrzymanych barwników, przy użyciu rezorcyny jako składnika biernego – środkowego bądź końcowego, z n a m i e n n y t y m, że rezorcynę stosuje się w postaci roztworu zawierającego siarczyn sodowy, uzyskanego przez rozpuszczenie w wodzie masy po alkalicznym stapieniu kwasu m-benzenodwusulfonowego, zobojętnienie i oddzielenie wytworzonego nasyconego roztworu od wytrąconych ilości siarczynu sodowego oraz nastawienie na pH właściwe dla prowadzonego procesu sprzęgania.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że masę po alkalicznym stąpieniu kwasu m-benzenodwusulfonowego rozpuszcza się w takiej ilości wody, by zawartość rezorcyny w roztworze wynosiła 10–30%.

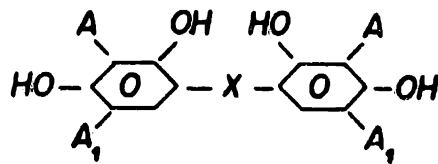
3. Sposób według zastrz. 2, znamienny tym, że w przypadku konieczności przechowywania roztworu rezorcyny zakwasza się go do pH 2–3.



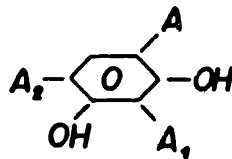
wzór 1



wzór 2



wzór 3



wzór 4