

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

112233

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 30.04.79 (P. 215308)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 25.02.80

Opis patentowy opublikowano: 27.02.1982

Int. Cl.² C09B 31/00

Twórca wynalazku: Chrystian Przybylski

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

Sposób otrzymywania mieszanin kwasowych barwników disazowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania mieszanin kwasowych barwników disazowych o cechach mieszanin jednolitych, zawierających barwniki o ogólnych wzorach 1, 2 i 3, w których A oznacza p-fenylen lub p-naftylen, zawierający ewentualnie jeden do dwóch podstawników takich, jak grupa alkilowa, alkoksylowa lub sulfonowa albo atom chlorowca, X oznacza atom wodoru, grupę alkilową zawierającą 1—4 atomów węgla, ewentualnie podstawioną w położeniach β lub γ łańcucha węglowego grupą hydroksylową albo resztę kwasu benzenosulfonowego, podstawioną ewentualnie w pierścieniu benzenowym atomem chloru lub grupą metylową albo nitrową, M oznacza atom wodoru, metalu alkalicznego lub metalu ziemi alkalicznej bądź grupę amonową, a grupa sulfonowa i grupa nitrowa znajdują się w położeniach orto i para pierścienia benzenowego w stosunku do grupy aminowej oraz ewentualnie barwniki o ogólnych wzorach 4 i/lub 5, w których R_1 i R_2 oznaczają równocześnie atomy wodoru lub równocześnie grupy metylowe, a pozostałe symbole mają wyżej podane znaczenia.

Omawiane mieszaniny barwników uzyskuje się sposobem według wynalazku, stosując składniki bierne do wytworzenia barwników disazowych, wchodzących w skład mieszaniny, w postaci mieszaniny izomerów metylopo pochodnych fenolu, otrzymywanej w wyniku rozfrakcjonowania kwasu karbolowego, uzyskanego w przerobu smoły pogazowej lub z fenolanów z wód ściekowych, zawierającą mieszaninę o-, m- i p-krezoli z domieszką

2

ksylenoli i ewentualnie fenolu, znanej pod nazwą Trójkrezolu, albo w postaci mieszaniny izomerów metylopo pochodnych fenolu, zawierającej o-, m- i p-krezole. Indywidualne barwniki o ogólnych wzorach 1, 2, 3, 4 i 5 są znane — nieznane są natomiast wskazane wyżej mieszaniny tych barwników. W syntezie barwników kwasowych nie stosowano dotychczas określonych wyżej mieszanin izomerów metylopo pochodnych fenolu.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że określone wyżej mieszaniny kwasowych barwników disazowych charakteryzuje wyższa wydajność kolorystyczna w porównaniu z wydajnością kolorystyczną indywidualnych barwników spośród barwników wchodzących w skład omawianych mieszanin.

Sposobem według wynalazku poddaje się barwnik monoazowy o ogólnym wzorze 6, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, reakcji dwuazowania i sprzęga wytworzony związek dwuazoniowy, po ewentualnym wyodrębnieniu z masy poreakcyjnej, z jedną z wskazanych wyżej mieszanin izomerów metylopo pochodnych fenolu, po czym poddaje się produkt sprzęgania ewentualnie reakcji estyfikacji lub eteryfikacji.

Korzystnym jest stosowanie mieszanin izomerów metylopo pochodnych fenolu, zawierających nie mniej niż 36% molowych m-krezolu. Ponadto stwierdzono również nieoczekiwanie, że związki dwuazoniowe barwników monoazowych o ogólnym wzorze 6, w którym symbole mają podane wyżej znaczenia, sprzęgają znacznie szybciej z o- i m-krezolami niż z p-krezolem, gdy

reakcję sprzęgania prowadzi się z mieszaniną tych trzech izomerów. Zjawisko to wykorzystano w sposobie według wynalazku do sterowania przebiegiem reakcji sprzęgania, prowadzonej przy użyciu mieszaniny izomerów metylopo pochodnych fenolu, otrzymywanej w wyniku rozfrakcjonowywania kwasu karbolowego. Prowadząc bowiem reakcję sprzęgania przy użyciu wyżej wymienionej mieszaniny składników biernych w nadmiarze w ilości do 2 moli, korzystnie 1,3–1,4 mola składników sprzęgających na 1 mol zdwuazowanego barwnika monoazowego o ogólnym wzorze 6, uzyskuje się mieszaniny barwników, dające na włóknach poliamidowych i proteinowych oraz skórę wybarwienia bardziej jaskrawe, niż wybarwienia uzyskiwane za pomocą mieszanin tych samych barwników, wytwarzanych przy użyciu składników biernych w ilościach odpowiadających stechiometrycznym ilościom tych składników.

Jako środki estryfikujące stosuje się w sposobie według wynalazku benzeno-, o- lub p-tolueno-, o- lub p-chlorobenzeno-, o- lub p-nitrobenzenosulfochlorki, a jako środki eteryfikujące — siarczany dwumetylowy lub dwuetylowy, ester metylowy kwasu benzenosulfonowego, chlorek etylowy, etylenochlorohydrynę bądź tlenki etylenu, propylenu albo 1,2-butyleny.

Mieszaniny barwników otrzymywane sposobem według wynalazku barwią w dowolnym stadium przerobu włókna poliamidowe i proteinowe oraz skórę na drodze wyczerpywania z obojętnych lub słabo kwaśnych kąpieli na kolor żółty o odcieniu silnie czerwonym, oranżowy, szkarłatny, czerwony i brunatny, a wybarwienia odznaczają się bardzo dobrymi trwałościami na czynniki mokre, tarcie i światło. Mieszaniny barwników otrzymywane sposobem według wynalazku wykazują ponadto przydatność do barwienia ciśnieniowego i druku wyrobów z włókien poliamidowych.

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

P r z y k ł a d I. 4,3 części barwnika monoazowego, będącego produktem sprzęgania zdwuazowanego kwasu 4-amino-2'-nitrodwufenylo-amino-4'-sulfonowego z aniliną, rozpuszcza się w 900 częściach wody z dodatkiem ługu sodowego do pH=8–9, a następnie powoli dodaje się chlorek sodowy w takiej ilości, aby sól sodowa barwnika przeszła całkowicie w osad. Do zawiesiny wlewa się roztwór 8,3 części azotynu sodowego w 30 częściach wody, a następnie w temperaturze 10–12° 40 części 50% kwasu siarkowego. Zawiesinę dwuazozwiązku miesza się w ciągu 3–4 godzin i osad odfiltrowuje. Uzyskaną pastę rozprowadza się w 80 częściach wody z dodatkiem 50 części lodu i otrzymaną suspensję dodaje w temperaturze 0–5° do mieszaniny 14,5 części trójkrezolu zawierającego 54% m-krezolu, 17,9 części 30% ługu sodowego, 500 części wody, 20 części sody i 250 części lodu. Powstałą mieszaninę barwników wyodrębnia się z masy poreakcyjnej po wysoleniu chlorkiem sodowym przez odfiltrowanie. Otrzymany produkt barwi włókna poliamidowe i proteinowe oraz skórę na kolor oranżowy.

P r z y k ł a d II. Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie I, przy użyciu zamiast 14,5 części trójkrezolu o zawartości 54% m-krezolu i 17,9 części 30% ługu sodowego odpowiednio 11 części trójkrezolu o zawartości 54% m-krezolu i 13,3 części 30% ługu sodowego. Otrzymuje się mieszaninę barwników, barwiącą włókna poliamidowe i proteinowe oraz skórę na kolor oranżowy. Uzyskane wybarwienia są mniej jaskrawe w porównaniu z wybarwieniami produktem otrzymanym sposobem opisanym w przykładzie I.

P r z y k ł a d III. Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie I i uzyskaną pastę mieszaniny barwników rozprowadza się w mieszaninie 250 części 95% etanolu, 100 części wody i 13,5 części 30% ługu sodowego. Dodaje się 35 części sody i 25 części chlorku etylowego, a następnie całość ogrzewa w autoklawie w temperaturze 108–112° w ciągu 20 godzin. Potem schładza się masę poreakcyjną do temperatury otoczenia, ewentualnie rozcieńcza wodą do podwójnej objętości i odfiltrowuje osad produktu. Otrzymana mieszanina barwników barwi poliamid, wełnę, jedwab naturalny oraz skórę na kolor żółty o odcieniu czerwonym.

P r z y k ł a d IV. Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie III, używając zamiast 41,3 części barwnika monoazowego, otrzymanego przez sprzęganie zdwuazowanego kwasu 4-amino-2'-nitrodwufenyloamino-4'-sulfonowego z aniliną 46,3 części barwnika, będącego produktem sprzęgania zdwuazowanego kwasu 4-amino-2'-nitrodwufenyloamino-4'-sulfonowego z 1-naftyloaminą. Otrzymuje się produkt barwiący włókna proteinowe i poliamidowe oraz skórę na kolor szkarłatny.

P r z y k ł a d V. 42,7 części barwnika monoazowego, powstającego w wyniku sprzęgania zdwuazowanego kwasu 4-amino-4'-nitrodwufenyloamino-2'-sulfonowego z m-toluidyną, dwuazuje się i sprzęga otrzymany związek dwuazoniowy z trójkrezolem sposobem opisanym w przykładzie I. Produkt wyodrębnia się z masy poreakcyjnej po wysoleniu chlorkiem sodowym przez odfiltrowanie i poddaje reakcji eteryfikacji sposobem opisanym w przykładzie III, stosując zamiast 25 części chlorku etylowego 35 części etylenochlorohydryny. Otrzymuje się mieszaninę barwników, barwiącą włókna poliamidowe i proteinowe oraz skórę na kolor żółty o odcieniu czerwonym.

Mieszaninę barwników o takim samym składzie użykuje się używając zamiast 35 części etylenochlorohydryny 18 części tlenu etylenu.

P r z y k ł a d VI. 54,3 części barwnika monoazowego, będącego produktem sprzęgania zdwuazowanego kwasu 4-amino-2'-nitrodwufenyloamino-4'-sulfonowego z mieszaniną kwasów 1-naftyloamino-6- i 7-sulfonowego, dwuazuje się sposobem opisanym w przykładzie I i sprzęga otrzymany dwuazozwiązek z 10,8 częściami mieszaniny, zawierającej 40% o-krezolu, 40% m-krezolu i 20% p-krezolu, przy pH=8,5 — 9,5 w temperaturze poniżej 5°. Następnie dodaje się 26,7 części 30% ługu sodowego, ogrzewa do temperatury 60° i powoli dodaje 19 części siarczany dwumetylowego. Miesza się 2–3 godzin i wyodrębnia produkt, po zalkalizowaniu dodatkiem ługu

sodowego do pH=10,5–11,5 i ewentualnym wysoleniu dodatkiem chlorku sodowego, przez odfiltrowanie. Otrzymana mieszanina barwników barwi wełnę, jedwab, poliamid i skórę na kolor czerwony.

Mieszaninę barwników o takim samym składzie otrzymuje się, stosując zamiast 19 części siarczany dwumetylowego 25,8 części estru metylowego kwasu benzenosulfonowego.

Przykład VII. Pastę mieszaniny barwników, otrzymaną sposobem opisanym w przykładzie I przez sprzęganie zdwuazowanych 33,7 części barwnika, będącego produktem sprzęgania zdwuazowanego kwasu 4-amino-2'-nitrodwufenyloamino-4'-sulfonowego z p-krezydyną, z 10,8 częściami mieszaniny, zawierającej 10% o-krezolu, 60% m-krezolu i 30% p-krezolu, rozprowadza się w 800 częściach wody, dodaje 13,5 części 30% ługu sodowego, ogrzewa do temperatury 70° i dodaje 17 części tlenu 1,2-butyleny. Całość miesza się w ciągu 8 godzin, utrzymując temperaturę 70°, a następnie dodaje małymi porcjami jeszcze około 10 części tlenu 1,2-butyleny, do zakończenia reakcji eteryfikacji, po czym masę poreakcyjną schładza się i wyodrębnia produkt, po ewentualnym wysoleniu chlorkiem sodowym, przez odfiltrowanie. Otrzymana mieszanina barwników barwi włókna poliamidowe i proteinowe oraz skórę na kolor czerwony.

Przykład VIII. 54,3 części barwnika, będącego produktem sprzęgania zdwuazowanego kwasu 4-amino-4'-nitrodwufenyloamino-2'-sulfonowego z mieszaniną kwasów 1-naftyloamino-6 i 7-sulfonowego, dwuazuje się w sposób opisany w przykładzie I i sprzęga z 11 częściami Trójkrezolu, zawierającego 38% m-krezolu, w sposób opisany w przykładzie II. Do otrzymanej zawiesiny dodaje się 19,2 części 30% ługu sodowego, ogrzewa do temperatury 80–85° i wysypuje 23 części p-toluenosulfochlorku. Całość miesza się w ciągu 1 godziny w temperaturze 80° i wyodrębnia produkt, po wysoleniu chlorkiem sodowym i schłodzeniu, przez odfiltrowanie. Otrzymana mieszanina barwników barwi poliamid, wełnę, jedwab i skórę na kolor brunatny o odcieniu czerwonym.

Postępując sposobem opisanym w przykładzie VIII, lecz używając zamiast 23 części p-toluenosulfochlorku równoważną molowo ilość benzeno-, o- lub p-chlorobenzeno- albo o- lub p-nitrobenzenosulfochlorku, otrzymuje się produkty, barwiące włókna poliamidowe i proteinowe oraz skórę na kolor brunatny o odcieniu silnie czerwonym.

Postępując sposobami opisanymi w przykładach I–VIII, można zamiast węglanu, chlorku i wodorotlenku sodowego stosować równoważne ilości węglanu, chlorku i/lub wodorotlenku amonu bądź węglanów, chlorków, siarczanów, tlenków i/lub wodorotlenków potasowego, litowego i/lub magnezowego.

Przykład IX. 100 części dzianiny poliamidowej, uprzednio wypłukanej w wodzie z dodatkiem środków piorących, wprowadza się do 3000 części kąpieli wodnej, ogrzewanej do temperatury 40–45° i zawierającej 0,8 części mieszaniny barwników otrzymanej sposobem opisanym w przykładzie III, 2,0 części środka o działaniu wyrównującym, np. Polanolu S oraz 2,4 części 60% kwasu octowego i 3,6 części octanu sodowego. Miesza się 15 minut,

ogrzewa w ciągu 30–40 minut do temperatury wrzenia i kontynuuje barwienie w tej temperaturze w ciągu 40–60 minut. Następnie dzianinę płucze się i suszy. Otrzymuje się wybarwienie w kolorze żółtym o odcieniu czerwonym.

Przykład X. 100 części tkaniny wełnianej, uprzednio wypłukanej w wodzie z dodatkiem środków piorących, wprowadza się do 3000 części kąpieli ogrzewanej do temperatury 45° i zawierającej 0,8 części mieszaniny barwników, otrzymanej sposobem opisanym w przykładzie III, 1,5 części Łodegalu KLN, 2,0 części 80% kwasu mrówkowego i 15,0 części siarczany sodowego. Miesza się 15 minut, ogrzewa się w ciągu 30–40 minut do temperatury wrzenia i kontynuuje barwienie w tej temperaturze w ciągu 45–60 minut. Tkaninę płucze się i suszy. Otrzymuje się wybarwienie w kolorze żółtym o odcieniu czerwonym.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania mieszanin kwasowych barwników disazowych zawierających barwniki o ogólnych wzorach 1, 2 i 3, w których A oznacza p-fenylen lub p-naftylen, zawierający ewentualnie jeden do dwóch podstawników takich, jak grupa alkilowa, alkoksylowa lub sulfonowa albo atom chlorowca, X oznacza atom wodoru, grupę alkilową zawierającą 1–4 atomów węgla, ewentualnie podstawioną w położeniach β lub γ łańcucha węglowego grupą hydroksylową albo resztę kwasu benzenosulfonowego, podstawioną ewentualnie w pierścieniu benzenowym atomem chloru lub grupą metylową albo nitrową, M oznacza atom wodoru, metalu alkalicznego lub metalu ziemi alkalicznej bądź grupę amonową, a grupa sulfonowa i grupa nitrowa znajdują się w położeniach orto i para pierścienia benzenowego w stosunku do grupy aminowej oraz ewentualnie barwniki o ogólnych wzorach 4 i/lub 5, w których R₁ i R₂ oznaczają równocześnie atomy wodoru lub równocześnie grupy metylowe, a pozostałe symbole mają wyżej podane znaczenia, **znajmieniemy** tym, że barwnik monoazowy o ogólnym wzorze 6, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, poddaje się reakcji dwuazowania i sprzęga wytworzony związek dwuazoniowy, po ewentualnym wyodrębnieniu go z masy poreakcyjnej, z mieszaniną izomerów metylopo pochodnych fenolu, otrzymywaną w wyniku rozfrakcjonowywania kwasu karbolowego, uzyskiwanego z przerobu smoły surowej lub z fenolanów z wód ściekowych, zawierającą mieszaniną o-, m- i p-krezoli z domieszką ksylenoli i ewentualnie fenolu albo z mieszaniną metylopo pochodnych fenolu, zawierającą o-, m- i p-krezole, po czym poddaje się produkt sprzęgania ewentualnie reakcji estryfikacji lub eteryfikacji.

2. Sposób według zastrz. 1, **znajmieniemy** tym, że stosuje się mieszaninę izomerów metylopo pochodnych fenolu, zawierającą nie mniej, niż 36% molowych m-krezolu.

3. Sposób według zastrz. 2, **znajmieniemy** tym, że mieszaninę izomerów metylopo pochodnych fenolu stosuje się w ilości odpowiadającej 1–2 molom składników sprzęgających na 1 mol barwnika monoazowego o ogólnym wzorze 6, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia.

4. Sposób według zastrz. 3, **znajmieniemy** tym, że jako środki estryfikujące stosuje się benzeno-, o- lub p-

tolueno-, o- lub p-nitrobenzeno- względnie o- lub p-chlorobenzenosulfochlorki.

5. Sposób według zastrz. 3. **znamienny** tym, że jako środki eteryfikujące stosuje się siarczany dwumetylowy

lub dwuetylowy, ester metylowy kwasu benzenosulfonowego, chlorek etylowy, etylenochlorohydrynę albo tlenki etylenu, propylenu bądź 1,2-butylenu.

