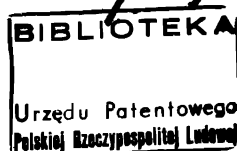


Opis wydano drukiem dnia 11 października 1963 r.



# POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 47633

 Kl. 22 a, ~~4~~  
 Kl. internat. C 09 b

Zakłady Chemiczne w Bydgoszczy\*)

Bydgoszcz, Polska

## Sposób wytwarzania barwników disazowych kwasowych

Patent trwa od dnia 28 sierpnia 1962 r.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania barwników disazowych kwasowych przez sprzęgnięcie tetrazowanych pochodnych 4,4'-dwuamino-dwufenylometanu ze związkami o charakterze składnika biernego.

Znany jest sposób wytwarzania barwników na podstawie 4,4'-dwuamino-dwufenylometanu, np. przez sprzęgnięcie dwóch cząsteczek soli kwasu R ze związkiem tetrazowym 4,4'-dwuamino-dwufenylometanu (niemiecki opis patentowy nr 67649). Barwnik ten nie znalazł jednak szerszego zastosowania.

Znany jest również sposób wytwarzania 2, 2'-sulfo-4, 4'-dwuamino - dwufenylometanu o wzorze 1/0. Stein, Berichte 27, 2806/1894/II/, przez ogrzewanie na łaźni wodnej 4, 4'-dwuamino - dwufenylometanu z 10-krotną ilością (wagowo) 20%-owego oleum. Sulfon wyodrębnia się przez wylanie mieszaniny reakcyjnej na lód,

zobojętnienie ługiem sodowym i oczyszczenie przez przeprowadzenie w chlorowodorek, przekształcanie z węglem aktywnym i wytrącenie amoniakiem.

Stwierdzono, że przez sulfonowanie 4,4'-dwuamino-dwufenylometanu przy zastosowaniu siedmiokrotnego (wagowo) nadmiaru 20%-owego oleum w stosunku do aminy w temperaturze 130-180°C otrzymuje się nowy kwas 2,2'-sulfo-4,4'-dwuamino - dwufenylometano-5,5'-dwsulfonowy o wzorze 2, który nadaje się do wytwarzania barwników disazowych kwasowych, o wzorze 3, gdzie X i Y oznaczają różne lub równe podstawniki o charakterze składnika biernego.

Przykład I. 1 mol sproszkowanego 4,4'-dwuamino-dwufenylometanu (198 g) wysypuje się powoli w czasie intensywnego mieszania do 1380 g oleum 20%-owego znajdującego się w kolbie okrągłodennej chłodzonej z zewnątrz do temperatury poniżej 50°C. Następnie zawartość kolby ogrzewa się w ciągu około 1 godziny do

\*) Właściciel patentu oświadczył, że twórcą wynalazku jest mgr inż. Mieczysław Wolff.

temperatury 150°C utrzymując tę temperaturę w ciągu 6 godzin.

Po skończonej sulfonacji mieszaninę reakcyjną oziębia się do temperatury pokojowej i następnie wylewa na rozdrobniony lód w ilości około 3000 g.

Po około 12 godzinach wykrystalizowany kwas odsąca się na lejku Büchnera.

Wilgotną pastę przechowuje się w słoju, używając w tej postaci do syntez barwników.

Otrzymuje się przeciętnie 1160 g pasty zawierającej 33% substancji suchej, co stanowi 92% teorii.

Przykład II. 0,1 mola pasty otrzymanego kwasu w ilości w przeliczeniu na czysty związek oznaczony ilościowo przez dwuazowanie azotynem sodu rozpuszcza się w 600 ml wody do temperatury około 50°C (rozpuszczalność nie jest całkowita).

Otrzymany roztwór zakwasza się 10 ml stężonego kwasu solnego, ochładza do temperatury +5°C i tetrazuje 10%-owym roztworem azotynu sodowego, kontrolując proces papierkiem jodokrobiowym i papierkiem Kongo.

W drugiej zlewce przygotowuje się roztwór  $\beta$ -naftolanu sodu przez rozpuszczenie 0,2 mola  $\beta$ -naftolu w 300 ml wody z dodatkiem 22 g bezwodnego węglanu sodowego oraz 5 ml 10%-owego roztworu wodnego NaOH.

Następnie w temperaturze 15°C wkrapla się roztwór tetrazozwiązku do roztworu  $\beta$ -naftola-

nu sodu porcjami, kontrolując proces sprzęgania na bibule, alkalicznym roztworem kwasu H oraz kontrolując pH papierkiem fenolftaleinowym. Wartość pH powinna wynosić około 10.

Pod koniec sprzęgania wyciek na bibule powinien dać z kroplą alkalicznego roztworu kwasu H otoczkę fioletową (próba na nadmiar dwuazozwiązku).

Następnie roztwór miesza się około 3 godzin w temperaturze pokojowej i barwnik wysala solą kuchenną, pozostawiając na noc. Następnego dnia odsąca się barwnik i przemywa zimną solanką. Wilgotny barwnik w celu oczyszczenia rozpuszcza się na gorąco w wodzie (około 60 g w litrze), następnie doprowadza pH do około 3–4 i wysala w temperaturze około 50°C. Otrzymany barwnik suszy się w suszarce owiewowej w temperaturze do 80°C.

Trwałości otrzymanego barwnika są następujące:

|                            |     |
|----------------------------|-----|
| woda b (wg PN. 56-PO4-910) | 4–5 |
| pranie 40°C                | 4–5 |
| pot                        | 4   |
| folusz alkaliczowany lekki | 4   |
| tarcie suche               | 3   |
| tarcie mokre               | 2–3 |
| alkalia                    | 3–4 |
| światło                    | 4   |

W niżej podanej tabeli zestawiono przykładowo szereg barwników otrzymanych sposobem według wynalazku.

TABELA

| Lp. | Podstawnik X               | Podstawnik Y               | Barwa barwnika     |
|-----|----------------------------|----------------------------|--------------------|
| 1.  | 1-fenyl-3-metylo-pyrazolon | 1-fenyl-3-metylo-pyrazolon | żółcień            |
| 2.  | kwas salicylowy            | kwas salicylowy            | żółcień zielonkawa |
| 3.  | rezorcyna                  | rezorcyna                  | żółcień zielonkawa |
| 4.  | $\beta$ -naftol            | $\beta$ -naftol            | orańż różowy       |
| 5.  | O-krezol                   | O-krezol                   | orańż różowy żółty |
| 6.  | sól G                      | sól G                      | orańż              |
| 7.  | błękit o budowie A         | 1-fenyl-3-metylo-pyrazolon | zielen błękitna    |
| 8.  | kwas Gamma                 | kwas Gamma                 | róż                |
| 9.  | kwas chromotropowy         | 1-fenyl-3-metylo-pyrazolon | czerwień (krwista) |
| 10. | kwas I                     | kwas I                     | czerwień           |
| 11. | kwas H                     | kwas H                     | fiolet             |
| 12. | naftionian sodu            | naftionian sodu            | fiolet             |
| 13. | kwas chromotropowy         | kwas chromotropowy         | fiolet             |

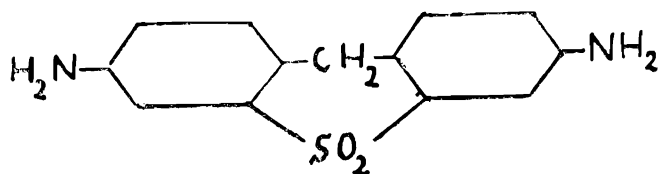
### Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania barwników disazowych kwasowych przez sprzęgnięcie tetrazowanych pochodnych 4,4' - dwuaminofenylometanu ze związkami o charakterze składnika biernego, znamienny tym, że do ich syntezy stosuje się nowy kwas 2, 2'-sulfono-4, 4'-dwuaminofenylometanu-5,5'-dwusulfonowy, otrzymany przez sul-

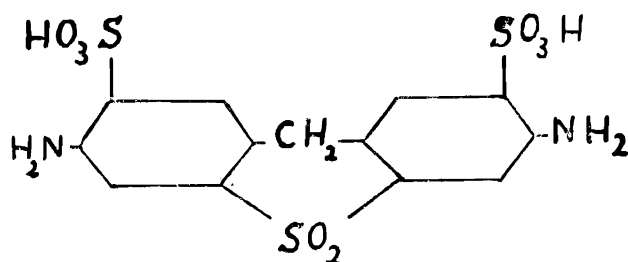
fonowanie 4,4'-dwuamino-dwufenylo-metanu za pomocą siedmiokrotnego (wagowo) nadmiaru 20%-owego oleum w temperaturze 130-180°C.

Zakłady Chemiczne  
w Bydgoszczy

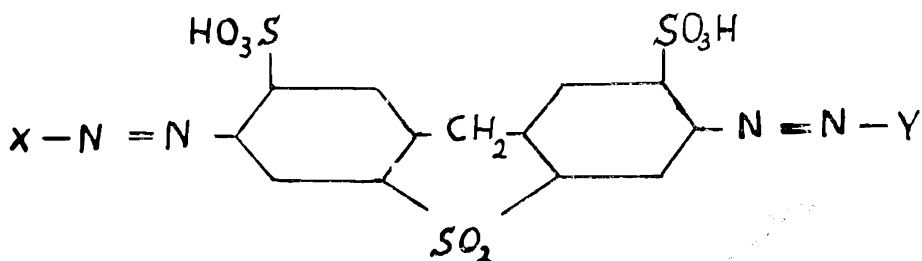
Zastępca: dr Andrzej Au  
rzecznik patentowy



Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3