

# URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 29425.

Kl.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt n. M.

22a, 49/12  
1096, 49/12

## Sposób wytwarzania barwników siarkowych.

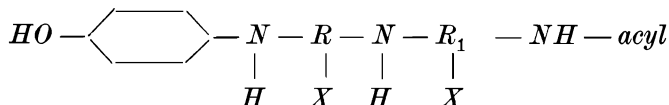
Zgłoszono 31 sierpnia 1938 r.

Udzielono 4 grudnia 1940 r.

Pierwszeństwo: 6 września 1937 r. dla zastrz. 1; 30 października 1937 r. dla zastrz. 2; 22 grudnia 1937 r. dla zastrz. 3; 16 lutego 1938 r. dla zastrz. 4 (Niemcy).

Stwierdzono, że otrzymuje się cenne barwniki siarkowe, jeśli leukoindofenole względnie odpowiednie indofenole otrzymywane z 4 - acyloaminoarylenoaminoarylenów, które w jednej z reszt aryleno-

wych mogą zawierać grupę karboksylową albo sulfogrupę, w znany sposób będzie się traktować środkami siarkującymi. Te leukoindofenole posiadają wzór następujący:



przy czym litera  $R$  oznacza resztę szeregu benzenowego albo naftalenowego, litera  $R_1$  — resztę benzenową albo wielordzeniową, jedna litera  $X$  oznacza wodór, druga zaś — wodór albo grupę  $\text{SO}_3\text{H}$  lub  $\text{COOH}$ . Jako resztę acylową można stosować np. grupę acetylową, benzoylową, to-

luenosulfonylową itd., a jako resztę wielordzeniową, w powyższym wzorze oznaczoną literą  $R_1$ , można stosować np. naftalen, dwufenyl, dwufenylometan, dwufenyloaminę, eter dwufenylowy, dwufenylosulfon, karbazol, tlenek dwufenylenowy lub antracen.

Barwniki, otrzymywane według niniejszego wynalazku, wyróżniają się po większej części jaskrawymi niebieskimi lub zielonkawoniebieskimi odcieniami, aż do odcieni zielonych, wykazując dobre właściwości pod względem zdolności wyrównywania, w połączeniu z bardzo dobrą odpornością na działanie światła.

Przykład I. 25 części wagowych leukoindofenolu lub indofenolu, otrzymanego z kwasu 4 - acetyloaminodwufenyloamino - 2 - karbonowego, gotuje się w ciągu około 30 godzin pod chłodnicą zwrotną z wodnym roztworem wielosiarczku sodowego, wytworzonym przez rozpuszczenie w wodzie 75 części wagowych krystalizowanego siarczku sodowego i 50 części wagowych siarki. Następnie stop ten rozcieńcza się za pomocą mniej więcej 500 części wagowych wody, a po dodaniu 20 części wagowych krystalizowanego siarczku sodowego barwnik oddziela się przez wdmuchiwanie powietrza, następnie odsącza, przemywa i suszy. Stanowi on czerwonawoniebieski ciemny proszek, rozpuszczający się w stężonym kwasie siarkowym i tworzący zielonkawoniebieski roztwór. W kąpeli z siarczku sodowego otrzymuje się na włóknie roślinnym jaskrawe zielonkawoniebieskie równomierne zabarwienie o bardzo dobrej odporności na działanie światła.

Jeśli jako materiał wyjściowy będzie się stosowało leukoindofenol, zawierający atomy chloru w obydwu orto - położeniach względem grupy OH, to otrzymuje się barwnik o podobnych właściwościach.

Przykład II. 25 części wagowych leukoindofenolu albo indofenolu, wytworzonego z kwasu 4 - benzoiloaminodwufenyloamino - 2 - karbonowego, traktuje się jak w przykładzie I roztworem wielosiarczku sodowego. Wytworzony barwnik, oddzielony jako szaroniebieski proszek, rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym tworząc zielonkawoniebieski roz-

twór. Barwi on włókno roślinne w kąpeli z siarczku sodowego na odcień jeszcze bardziej zielonkawy niebieski niż barwnik wytworzony według przykładu I.

Przykład III. 40 części wagowych indofenolu albo leukoindofenolu, otrzymanego z kwasu 4 - acetyloaminodwufenyloamino - 2 - sulfonowego, gotuje się w ciągu około 30 godzin pod chłodnicą zwrotną w temperaturze około 100°C z wodnym roztworem wielosiarczku sodowego, wytworzonym z 120 części wagowych krystalizowanego siarczku sodowego i 80 części wagowych siarki. Po rozcieńczeniu stopu za pomocą mniej więcej 500 części wagowych wody i dodaniu 30 części wagowych krystalizowanego siarczku sodowego barwnik oddziela się przez wdmuchiwanie powietrza. Otrzymany produkt, jak zwykle oddzielony i suszony, stanowi czerwonawoniebieski proszek, który rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym tworząc niebieski roztwór. W kąpeli z siarczku sodowego otrzymuje się na włóknie roślinnym zielonkawoniebieskie równomierne zabarwienie o dobrej odporności na działanie światła.

Jeśli w niniejszym przykładzie zamiast wymienionego kwasu będzie się stosowało kwas 4 - benzoiloaminodwufenyloamino - 2 - sulfonowy, wówczas również otrzymuje się barwnik o podobnych właściwościach.

Barwniki tego samego typu otrzymuje się również, jeżeli jako materiał wyjściowy stosuje się indofenole albo leukoindofenole, które zawierają resztę, np. metoksyacetylową, albo które w położeniu 2' lub 3' są podstawione grupą alkylową, alkoksylową albo chlorowcem.

Przykład IV. 10 części wagowych leukoindofenolu albo indofenolu, otrzymanego z N - (4 - acetyloamino - 2 - karboksyfenylo) -  $\alpha$  - naftyloaminy, gotuje się w ciągu kilku godzin w temperaturze około 117°C pod chłodnicą zwrotną z 23 czę-

ściami wagowymi stężonego siarczku sodowego, 22 częściami wagowymi siarki i 100 częściami wagowymi alkoholu butylowego z dodatkiem 6 części wagowych siarczku miedziowego. Alkohol oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem i barwnik przerabia się w sposób zwykły. Po wysuszeniu stanowi on ciemny proszek, rozpuszczający się w stężonym kwasie siarkowym i tworzący zielononiebieski roztwór. W kąpeli z siarczku sodowego daje on na włóknie roślinnym jaskrawe, żółtawozielone zabarwienia o dobrej odporności.

Przykład V. 15 części wagowych leukoindofenolu, otrzymanego z 4 - acetyloaminodwufenyloaminy, gotuje się w ciągu kilku godzin w temperaturze mniej więcej 110°C z wielosiarczkiem sodowym, wytworzonym z 50 części wagowych kryształowanego siarczku sodowego, 35 części wagowych siarki i 20 części wagowych wody. Ochłodzony stop poddaje się zwykłej przeróbce i powstały barwnik oddziela się. Po wysuszeniu stanowi on niebieski proszek, rozpuszczający się w stężonym kwasie siarkowym i tworzący niebieski roztwór. W kąpeli z siarczku sodowego otrzymany barwnik daje na włóknie roślinnym zielonkawoniebieskie zabarwienia o dobrej zdolności wyrównywania i znacznej odporności na działanie światła.

Barwniki o podobnych właściwościach otrzymuje się z leukoindofenolów wytworzonych z 4 - metoksyacetyloaminodwufenyloaminy, 4 - benzoiloaminodwufenyloaminy, 4 - benzoilosulfoaminodwufenyloaminy lub 4 - o - karboksybenzoiloaminodwufenyloaminy.

Przykład VI. 15 części wagowych leukoindofenolu, otrzymanego z 4 - acetyloaminodwufenyloaminy, gotuje się w ciągu kilku godzin pod chłodnicą zwrotną w temperaturze około 80°C z 20 częściami wagowymi stężonego siarczku sodowego, 24 częściami wagowymi siarki i 100 czę-

ściami wagowymi alkoholu. Alkohol oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem, a wytworzony barwnik wykończa się w sposób zwykły. Otrzymany produkt jest niebieskim proszkiem, rozpuszczającym się w stężonym kwasie siarkowym i tworzącym roztwór niebieski. W kąpeli z siarczku sodowego włókno roślinne zabarwia się na niebieskie, mocno zielonkawe odcienie o dobrej zdolności wyrównywania i znacznej odporności na działanie światła.

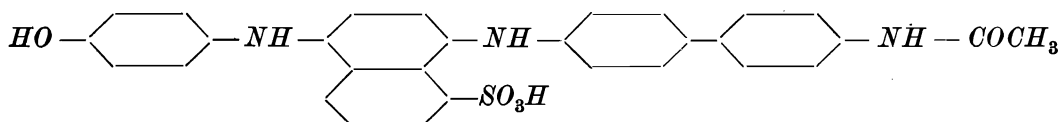
Jeśli jako materiał wyjściowy będzie się stosować leukoindofenole otrzymane z 4 - acetyloaminodwufenyloamin, zawierających w położeniu 2,3,2' albo 3' podstawnik, np.  $CH_3$ ,  $OCH_3$  albo chlorowiec, to również otrzymuje się barwniki o podobnych właściwościach.

Przykład VII. 10 części wagowych indofenolu albo leukoindofenolu, otrzymanego z 4' - acetyloaminofenylo - 1 - nafityloaminy, gotuje się pod chłodnicą zwrotną w ciągu kilku godzin z wielosiarczkiem sodowym, wytworzonym z 17 części wagowych stężonego siarczku sodowego i 23 części wagowych siarki w 100 częściach wagowych alkoholu butylowego, oraz 6 częściami wagowymi siarczku miedzi. Po oddestylowaniu alkoholu butylowego wytworzony barwnik poddaje się zwykłej obróbce dalszej. Stanowi on ciemnoszary proszek, rozpuszczający się w stężonym kwasie siarkowym i tworzący zielonkawoniebieski roztwór. W kąpeli z siarczku sodowego otrzymuje się na włóknie roślinnym czyste zielone zabarwienie o dobrej zdolności wyrównywania i znacznej odporności na działanie światła.

Przykład VIII. 15 części wagowych leukoindofenolu albo indofenolu, otrzymanego z kwasu 4' - acetyloaminofenylo - 1 - aminonaftaleno - 8 - sulfonowego, gotuje się w ciągu kilku godzin w temperaturze mniej więcej 105°C pod chłodnicą zwrotną z wodnym roztworem wielosiarczku sodo-

wego, otrzymanego z 45 części wagowych krystalizowanego siarczku sodowego i 30 części wagowych siarki. Po rozcieńczeniu gotowego stopu za pomocą mniej więcej 300 części wagowych wody i dodaniu 15 części wagowych krystalizowanego siarczku sodowego i nieco soli kuchennej wytworzony barwnik oddziela się przez wdmuchiwanie powietrza. Otrzymany produkt, przerobiony w zwykły sposób, stanowi ciemnoniebieski proszek, który w stężonym kwasie siarkowym z trudem tylko rozpuszcza się tworząc niebieski roztwór. W kąpieli z siarczku sodowego otrzymuje się na włóknie roślinnym zielone zabarwienie o dobrej zdolności wyrównywania i znacznej odporności na działanie światła, bardziej żółtawe niż zabarwienie, otrzymywane za pomocą barwnika wytworzonego z indofenolu nie posiadającego grupy acetyloaminowej, stopionego takim samym sposobem.

Przykład IX. 20 części wagowych indofenolu albo leukoindofenolu, otrzymanego z kwasu 4' - acetyloaminofenylu - 1 - aminonaftaleno - 8 - sulfonowego, gotu-



albo odpowiedniego indofenolu, gotuje się w ciągu pewnego czasu pod chłodnicą zwrotną w temperaturze około 100°C z wodnym roztworem wielosiarczku sodowego, otrzymanego z 140 części wagowych krystalicznego siarczku sodowego i 71 części wagowych siarki, oraz 9 częściami wagowymi siarczanu miedzi. Następnie gotowy stop rozcieńcza się za pomocą 1200 części wagowych wody, utworzony barwnik po dodaniu 30 części wagowych krystalicznego siarczku sodowego wydzieła się przez wdmuchiwanie powietrza i jak zwykle oddziela. W ten sposób otrzy-

je się pod chłodnicą zwrotną w ciągu dłuższego czasu z wodnym roztworem wielosiarczku sodowego, wytworzonego z 46 części wagowych krystalizowanego siarczku sodowego i 47 części wagowych siarki, oraz 6 częściami wagowymi siarczanu miedziowego. Gotowy stop rozcieńcza się za pomocą mniej więcej 800 części wagowych wody; po dodaniu 20 części wagowych krystalizowanego siarczku sodowego i nieco soli kuchennej powstały barwnik oddziela się przez wdmuchiwanie powietrza. Otrzymany produkt, oddzielony w zwykły sposób, jest czarnym proszkiem, który tylko z trudem rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym, tworząc zielonkawoniebieski roztwór. W kąpieli z siarczku sodowego otrzymuje się na włóknie roślinnym jaskrawe żółtawozielone zabarwienie o dobrej zdolności wyrównywania i znacznej odporności na działanie światła.

Przykład X. 30 części wagowych leukoindofenolu, otrzymanego z kwasu 4' - acetyloaminodwufenylu - 1 - naftyloamino - 8 - sulfonowego, o wzorze:

muje się zielonkawoczarny proszek, który w stężonym kwasie siarkowym rozpuszcza się, tworząc zielonkawoniebieski roztwór. Na włóknie roślinnym otrzymuje się w kąpieli z siarczku sodowego jaskrawe żółtawozielone zabarwienia o dobrej zdolności wyrównywania i znacznej odporności na działanie światła.

Podobne barwniki otrzymuje się, jeśli stosuje się leukoindofenole względnie indofenole, w których reszta dwufenylowa jest podstawiona, np. grupami metylowymi albo metoksygrupami. Także przy zastąpieniu reszty dwufenylowej, np. resztą

naftalenową, dwufenylometanową, dwufenyloaminową, karbazolową lub dwufenylosulfonową, otrzymuje się cenne barwniki siarkowe o podobnych właściwościach.

Poniżej podano jeszcze kilka barwników, które otrzymuje się działając wielosiarczками na następujące substancje wyjściowe.

A więc produkty siarkowania leukoindofenolów, wytworzonych z kwasu 4 - benzenosulfoaminodwufenyloamino - 2 - sulfonowego względnie kwasu - 2 - karbonowego, dają niebieskie zabarwienia; produkt siarkowania leukoindofenolu, otrzymanego z kwasu 4' - acetyloaminofenylo - 1 - aminonaftaleno - 6 - sulfonowego, siarkowany bez dodatku miedzi, daje bardziej niebieskawe zabarwienie, odporniejsze na działanie światła, niż barwnik opisany w przykładzie VIII, siarkowany zaś z dodatkiem miedzi, daje niebieskawozielone zabarwienie, odporne na działanie światła.

Z leukoindofenolów, otrzymywanych z kwasu 5 - acetylo- względnie 5 - benzoyloaminodwufenyloamino - 2 - karbonowego i z kwasu 3 - benzoyloaminodwufenyloamino - 2' - karbonowego, otrzymuje się zielonkawoniebieskie barwniki siarkowe, odporne na działanie światła.

### Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania barwników siarkowych, znamienny tym, że na leukoindofenole względnie odpowiednie indofe-

nole, otrzymywane z 4 - acyloamino - 2 - sulfo- albo - 2 - karboksyfenyloaminoarylenów, działa się w znany sposób środkami siarkującymi.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że na leukoindofenole względnie odpowiednie indofenole, otrzymywane z takich 4 - acyloaminofenyloaminoarylenów, które nie posiadają w rdzeniu żadnej sulfogrupy lub grupy karboksylowej, działa się w znany sposób środkami siarkującymi.

3. Odmiana sposobu według zastrz. 2, znamienna tym, że leukoindofenole względnie odpowiednie indofenole, otrzymywane z takich 4 - acyloaminoarylenoaminoarylenów, które zawierają grupę sulfonową albo grupę karboksylową w reszcie arylenowej, nie zawierającej grupy acyloaminowej, traktuje się w znany sposób środkami siarkującymi.

4. Odmiana sposobu według zastrz. 3, znamienna tym, że leukoindofenole względnie odpowiednie indofenole, otrzymywane z takich 4 - acyloaminoarylenoaminoarylenów, w których resztę arylenową, zawierającą grupę acyloaminową, stanowi reszta wielordzeniowa, traktuje się w znany sposób środkami siarkującymi.

I. G. Farbenindustrie  
Aktiengesellschaft.  
Zastępca: inż. J. Wyganowski,  
rzecznik patentowy.