

Warszawa, dnia 12 czerwca 1951 r.



C 09 635/08
Urzędu Patentowego
Rzeczypospolitej Polskiej

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 34190

Kl. 22 a, 35/08

Ciba Société Anonyme
(Bazyleja, Szwajcaria)

Sposób otrzymywania barwników disazowych

Zgłoszono 17 lutego 1942 r.

Udzielono 4 sierpnia 1950 r.

Pierwszeństwo: 2 lutego 1942 r. (Szwajcaria)

Stwierdzono, że można otrzymywać cenne barwniki disazowe, jeśli przy dwustronnym sprzęganiu tetrazonowanego 3,3'-dwuoksy-4,4'-dwuaminodwufenylu ze składnikami sprzęgania pracuje się w środowisku, które jako zasadę zawiera wodorotlenki potasowców i wapniowców.

3,3'-dwuoksy-4,4'-dwuaminodwufenyl można otrzymywać na przykład w znany sposób z 3,3'-dwumetoksy-4,4'-dwuaminodwufenylu przez zmydlenie grup metoksyłowych za pomocą chlorku glinu i ewentualnie dalsze oczyszczenie.

W literaturze opisano już barwniki, które otrzymuje się przez sprzęganie tetrazonowanego 3,3'-dwuoksy-4,4'-dwuaminodwufenylu ze składnikami sprzęgania. Nie podano jednakże, w jaki sposób należy przeprowadzać to sprzęganie, to też trzeba przyjąć, że przy przeprowadzeniu reakcji należy stosować powszechnie używane środowisko zalkalizowane węglanem potasowcowym, a zwłaszcza węglanem sodu. Takie przypuszczenie potwierdza się jeszcze przez to, że barwniki wymienione we wspomnianej literaturze dają się

otrzymywać przez sprzęganie w środowisku zalkalizowanym węglanem sodu.

W przeciwieństwie do tego sposobem według wynalazku sprzęganie przeprowadza się w środowisku zasadowym, zawierającym wodorotlenki potasowców, wapniowców lub amoniak. Tak więc wchodzi w grę, jako wodorotlenek potasowca, wodorotlenek sodu, a zwłaszcza wodorotlenek potasu. Spośród wodorotlenków wapniowcowych na wyróżnienie zasługuje wodorotlenek wapnia z powodu swojej niskiej ceny, można jednakże z powodzeniem stosować również wodorotlenki magnezu, strontu i baru.

W niektórych przypadkach jest rzeczą korzystną stosowanie wspomnianych wodorotlenków w stosunkowo znacznych stężeniach, czasami nawet w nasyconych roztworach, przy czym nierozpuszczony wodorotlenek może być obecny w postaci osadu na dnie. We wszystkich przypadkach jest rzeczą korzystną dobre mieszanie mas reagujących przy pomocy odpowiednich urządzeń.

Częstokroć jest rzeczą korzystną wydzielanie w pierw z mieszaniny reakcyjnej związku tetrazonowego i dodawanie go, np. w postaci płacka z filtru, do składników sprzęgania obecnych w środowisku zasadowym według określenia podanego powyżej. Temperaturę sprzęgania można, jak zwykle, utrzymywać niską na początku reakcji. W miarę postępu reakcji podwyższa się ją w razie potrzeby i pod koniec sprzęgania można ją doprowadzać do 40°C lub wyżej. Otrzymane barwniki disazowe wydzielają się w znany sposób przez zakwaszenie i (lub) wysolenie. Zasady wapniowcowe można też przed wydzielaniem barwnika wytrącać i oddzielać przez dodawanie węglanów potasowcowych lub dwutlenku węgla.

Zasady wapniowcowe są z natury rzeczy wolne od węglanów, może okazać się jednak rzeczą korzystną również przy użyciu wodorotlenków potasowcowych wydzielanie z nich węglanów, ewentualnie zawartych w ilościach godnych uwagi.

Sposób według wynalazku jest zwłaszcza korzystny w przypadku dwustronnego sprzęgania tetrazonowanego 3,3'-dwooksy-4,4'-dwuaminodwufenylu ze składnikami sprzęgania szeregu naftalenowego. Jako takie składniki sprzęgania można wymienić na przykład kwasy aminonaftalenosulfonowe zawierające grupę wodorotlenową i sulfonową (SO_3H) w tym samym rdzeniu benzenowym, a grupę aminową w położeniu β drugiego rdzenia benzenowego, np. kwas 2-amino-5-oksynaftaleno-7-sulfonowy i kwas 2-amino-8-oksynaftaleno-6-sulfonowy, dalej kwasy naftaleno-sulfonowe bez grup aminowych, zwłaszcza kwasy β -naftalenosulfonowe, np. kwas 2-oksynaftaleno-3, 6-dwusulfonowy i kwas 2-oksynaftaleno-6-sulfonowy. Do sprzęgania można używać dwóch moli tych samych lub różniących się między sobą składników sprzęgania. Otrzymuje się w ten sposób barwniki w których tetrazonowany 3,3'-dwooksy-4,4'-dwuaminodwufenyl obustronnie wziął udział we właściwy sposób w reakcji sprzęgania.

Barwniki disazowe otrzymywane sposobem według wynalazku nadają się do barwienia i drukowania najrozmaitszych materiałów, zwłaszcza włókien celulozowych, jak bawełny, sztucznego jedwabiu i sztucznej wełny z regenerowanej celulozy, nadają się jednak także do barwienia włókien zwierzęcych, a więc wełny, jedwabiu i skóry. Można je przed barwieniem w kąpeli farbiarskiej lub na włóknie przeprowadzać w zespolone związki z metalami, np. w związki z miedzią, chromem, żelazem, niklem lub kobaltem. Przeprowadzenie w takie zespolone związki z metalami, mogące zawierać również kilka metali w związku zespolonym uskutecznia się według znanych metod w kwaśnym, obojętnym lub zasado-

wym środowisku bez dodatków lub z odpowiednimi dodatkami soli kwasów nieorganicznych lub organicznych, i kwasów dających związki zespolone, np. kwasu winowego lub aminooctowego, ewentualnie w obecności środków rozcieńczających lub rozpraszających, np. pirydyny lub gliceryny, wreszcie w naczyniach otwartych lub pod ciśnieniem. Przeprowadzanie barwników przed barwieniem w związki zespolone z metalami, zwłaszcza w związki zespolone z miedzią, jest szczególnie użyteczne w tych przypadkach, gdy dany barwnik wolny od metalu słabo ciągnie na włókno, a jego związek zespolony z metalem wykazuje jeszcze dostateczną rozpuszczalność w zwykłych kąpielach farbiarskich. Poza tym można wiele związków zespolonych barwników z metalami, zwłaszcza związki z kobaltem i (lub) z niklem, zastosować do barwienia różnych mas i ich roztworów, np. lakierów nitrowych, żywic sztucznych i mas do przędzenia.

Jeśli barwniki disazowe otrzymywane sposobem według wynalazku zawierają grupy nadające nie tylko niewielką rozpuszczalność, a wykazują dostateczną lub dobrą skłonność do ciągnięcia na włókno celulozowe w stanie wolnym od metalu, wówczas można je korzystnie traktować według znanych sposobów środkami oddającymi metal dopiero na włóknie lub w kąpeli farbiarskiej albo też częściowo na włóknie a częściowo w kąpeli farbiarskiej. Zwłaszcza jednak korzystnym jest sposób według patentu francuskiego nr 809893, polegający na traktowaniu włókna w tej samej kąpeli najpierw barwnikiem, a następnie środkiem oddającym metal. Jako środki oddające metal wchodzi w grę w pierwszym rzędzie takie, które są odporne na roztwory zasadowe, np. zespolone winiany miedzi. Takie środki oddające metal można też w niektórych przypadkach korzystnie zastosować do otrzymywania związków metali z barwnikami przed barwieniem.

W powyższych przykładach części oznaczają części wagowe, procenty — procenty wagowe.

• Przykład I. 21,6 części 3,3'-dwooksy-4,4'-dwuaminodwufenylu w postaci chlorowodoru rozrabia się w 100 częściach wody i 12 częściach stężonego kwasu solnego, po czym w temperaturze 5° — 8°C tetrazonuje się przy pomocy wodnego roztworu 13,8 części azotynu sodu. Po ukończeniu reakcji mieszaninę reakcyjną oziębia się do temperatury 3°C, zobojętnia przez dodanie 6,4 części sody i odsacza wytrącony związek tetrazonowy.

49,3 części kwasu 2-amino-5-oksynaftaleno-7-sulfonowego rozpuszcza się w 110 częściach wody i 23,5 częściach wodorotlenku potasu. Roz-

twór oziębia się do temperatury 5°C i wprowadza do niego mieszając odsączony związek tetrazonowy. Sprzęga się w ciągu 2 godzin w temperaturze 5° — 8°C, następnie w ciągu 48 godzin w temperaturze 10° — 15°C i wreszcie zakańcza się sprzęganie przez kilkogodzinne mieszanie w temperaturze 20° — 30°C. Gęstą masę reakcyjną rozcieńcza się 300 częściami wody i wytrąca barwnik przez dodanie soli kuchennej.

Otrzymany barwnik disazowy po wysuszeniu ma postać czarnego proszku, który rozpuszcza się w wodzie z zabarwieniem czerwoni fiołkowym, w 10%-owym roztworze sodu z zabarwieniem niebieskofiolkowym, w 10%-owym ługu sodowym z zabarwieniem fiołkowym, a w stężonym kwasie siarkowym z zabarwieniem niebieskim. Barwi on bawełnę przy dodatkowym traktowaniu solami miedzi sposobem jedno lub dwukąpielowym, na trwałe odcienie niebieskie.

Przykład II. 21,6 części 3,3'-dwuoksy-4,4'-dwuaminodwufenylu tetrazonuje się według przykładu I. Wydzielony związek tetrazonowy odsąca się i wprowadza do oziębionej do temperatury 5°C zawiesiny 48,8 części kwasu 2-amino-5-oksynaftaleno-7-sulfonowego i 29,6 części wodorotlenku wapnia w 200 częściach wody. Sprzęga się najpierw w ciągu 2 godzin w temperaturze 5° — 8°C i zakańcza reakcję przez kilkogodzinne mieszanie w temperaturze 10° — 20°C. Następnie rozcieńcza się 2000 części wody w temperaturze 50°C, dodaje 60 części sodu i odsąca od wydzielonego węglanu wapnia. Przesącz zadaje się 140 częściami 10%-owego kwasu solnego i wytrąca otrzymany barwnik przez wysolenie.

Barwnik po wysuszeniu ma postać czarnego proszku, który rozpuszcza się w wodzie z zabarwieniem niebiesko-fiołkowym, w 10%-ym roztworze sodu z zabarwieniem czerwoniawoniebieskim, w 10%-ym ługu sodowym z zabarwieniem czerwoni fiołkowym, a w stężonym kwasie siarkowym z zabarwieniem zieloni niebieskim. Otrzymany barwnik barwi bawełnę przy dodatkowym traktowaniu solami miedzi sposobem jedno- lub dwukąpielowym na trwałe odcienie niebieskie.

Przykład III. 10,8 g 3,3'-dwuoksybenzyny tetrazonuje się w znany sposób w roztworze zakwaszonym kwasem solnym przy pomocy

azotynu sodu. Wydzielony w postaci krystalicznej związek tertazonowy wprowadza się w temperaturze 5°C do roztworu 30,4 g kwasu 2-naftaleno-3,6-dwusulfonowego (użytego w postaci soli sodowej) i 13 g wodorotlenku potasu w 60 cm³ wody. Miesza się w ciągu 50 godzin w temperaturze 20° — 25°C i w ciągu 20 godzin w temperaturze 35° — 40°C, po czym mieszaninę reakcyjną rozcieńcza się wodą i wytrąca barwnik disazowy przez dodanie soli kuchennej i rozcieńczonego kwasu solnego.

Barwnik po wysuszeniu ma postać ciemnego proszku, który rozpuszcza się w wodzie i w roztworze sodu z zabarwieniem niebieskim, w rozcieńczonych ługach z zabarwieniem niebieskofiolkowym, a w stężonym kwasie siarkowym z zabarwieniem niebieskim. Barwi on bawełnę przy jednokąpielowym sposobie dodatkowego miedziowania na trwałe odcienie niebieskie.

Przykład IV. 21,6 części 3,3'-dwuoksy-4,4'-dwuaminodwufenylu tetrazonuje się, zobojętnia i odsąca według przykładu I.

49,2 części kwasu 2-amino-8-oksynaftaleno-6-sulfonowego rozrabia się z 250 częściami wody i dodaje 29,6 części wapna gaszonego. Do zawiesiny oziębionej do temperatury 5°C wprowadza się odsączony związek tetrazonowy. Sprzęganie prowadzi się w ciągu 2 godzin w temperaturze 5° — 8°C, dalej w ciągu 48 godzin w temperaturze 10° — 15°C i wreszcie aż do ukończenia reakcji (to jest do chwili, gdy zasadowy roztwór sodowej rezorcyny po roztarciu na papierze filtrowym da przy ogrzaniu taki sam odcień barwy, jak ogrzany roztwór sodowy pozbawiony rezorcyny) utrzymuje się temperaturę 20° — 25°C. Następnie rozcieńcza się masę reakcyjną 1000 częściami wody o temperaturze 50°C, dodaje roztworu 60 części sodu w 300 częściach wody i odsąca wydzielony węglan wapnia. Przesącz zadaje się 60 częściami soli kuchennej, a następnie kroplami 10%-owego kwasu solnego. Otrzymany barwnik odsąca się i suszy.

Barwnik ma postać czarnego proszku, który rozpuszcza się w wodzie z zabarwieniem czarnawoniebieskofiolkowym, w 10%-owym roztworze sodu z zabarwieniem niebieskim, w 10%-owym ługu sodowym z zabarwieniem czerwoni fiołkowym, a w stężonym kwasie siarkowym z zabar-

wieniem zielononiebieskim. Otrzymany barwnik barwi bawełnę przy dodatkowym traktowaniu solami miedzi sposobem jedno- lub dwukąpielowym na odcienie niebieskie odznaczające się dobrą trwałością.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania barwników disazowych, znamienny tym, że tetrazonowany 3,3'-dwuoksy-4,4'-dwuaminodwufenyl sprzęga się dwustronnie ze składnikami sprzęgania w obecności wodorotlenków potasowców, wapniowców lub amoniaku, po czym ewentualnie na

otrzymane barwniki działa się związkami oddającymi metal.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako składniki sprzęgania stosuje się związki szeregu naftalenowego.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że jako składniki sprzęgania stosuje się kwasy β -aminonaftalenosulfonowe, zawierające grupy aminowe i wodorotlenowe w różnych rdzeniach, oraz kwasy β -naftalenosulfonowe.

Ciba Société Anonyme

Zastępca: inż. W. Zakrzewski
rzecznik patentowy

