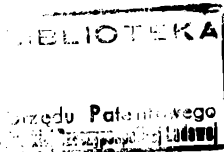


Warszawa, 18 listopada 1936 r.

URZĄD PATENTOWY



C 096 49/04

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 23852.

Kl. 22 ^{a, 49/04} ~~d, 1.~~

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
(Frankfurt n. M., Niemcy).

Sposób wytwarzania czarnych barwników siarkowych.

Zgłoszono 13 listopada 1935 r.

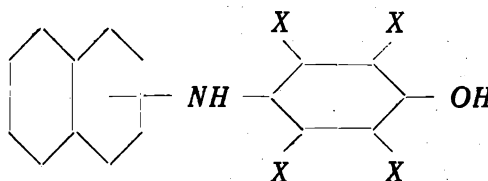
Udzielono 7 września 1936 r.

Jest rzeczą znaną, np. z patentu niemieckiego Nr 261 651, że ze związków typu 4 - oksydwufenyloaminy względnie 4 - oksyfenylonaftyloaminy można wytwarzać barwniki siarkowe brązowe aż do czarnych o szczególnej trwałości przez działanie na te związki wielosiarczkami potasowcowymi. Barwniki tego rodzaju, napotykać dotychczas w handlu, wykazują jednak wady pod różnymi względami.

Obecnie stwierdzono, że można otrzymać nowe barwniki siarkowe, odróżniające się od tegoż rodzaju znanych barwników szeregiem zalet technicznych, jeżeli na

mieszaniny określonych materiałów wyjściowych działa się wielosiarczkami potasowcowymi.

Z jednej strony mieszanina musi zawierać pochodne naftalenu o wzorze ogólnym:



w którym litera X oznacza wodór, chlorowec lub karboksyl, albo też w mieszaninie

tej muszą się znajdować odpowiednie pochodne iminowe chinonu.

Jako drugi składnik mieszaniny musi być użyty indofenol, jaki otrzymuje się przez utlenienie względnie sprzężenie aminy aromatycznej z *p* - aminofenolem lub jego pochodnymi chlorowcowymi lub też karboksylowymi względnie odpowiednimi nitrozo - związkami, albo odpowiednie leukoindofenol. Tego rodzaju substancjami są np.: 3 - (4' - oksyfenyloamino) - karbazol względnie jego produkty podstawienia lub też indofenole, uzyskane z *m* - fenylenodwuaminy i *p* - aminofenolu lub z dwufenyloaminy i nitrozofenolu.

Korzystnie jest dodawać do mieszaniny, mającej być poddaną działaniu wielosiarczków potasowcowych, trzeciego składnika, jak np. aromatycznych związków dwunitrowych, oksynitrowych, nitroaminowych, dwuaminowych lub oksyaminowych, jak np. nitrofenolu, *p* - aminofenolu lub toluylenodwuaminy, dwunitronaftalenu albo też nitrokarbazolu i związków podobnych.

Stosunki ilościowe użytych składników mogą się wahać w szerokich granicach. Jest jednak rzeczą korzystną, gdy pierwszy ze składników stosuje się w nadmiarze.

Działanie wielosiarczkami potasowcowymi skutecznia się w sposób zwykły w obecności rozpuszczalników organicznych. Dodawanie środka utleniającego, jak azotynu sodu, według patentu niemieckiego Nr 522 576, w postaci stałej lub w roztworze na początku topienia się siarki, podczas tego procesu lub po jego ukończeniu względnie podczas procesu izolowania barwnika może być korzystne, zwłaszcza można dzięki temu skrócić czas trwania reakcji.

Tak otrzymane barwniki barwią włókna roślinne na głębokie odcienie niebieskawo-czarne, przyczem zabarwienia te są w wysokim stopniu odporne na działanie światła, chloru i na gotowanie z mydłem oraz są trwałe podczas leżenia na składzie. No-

we te barwniki ponadto niezwykle łatwo rozpuszczają się w roztworach siarczku sodowego, tak że w odpowiednich urządzeniach bez żadnej trudności można zapomocą nich wytwarzać zabarwienia z kąpieli siarczku sodowego.

Przykład I. Najpierw wytwarza się siedmiosiarczek z 174 części wagowych wodorotlenku sodu i 392 części wagowych siarki mniej więcej w 720 częściach wagowych alkoholu *n* - propylowego, gotując mieszaninę pod chłodnicą zwrotną w podwójnym kotle parowym w ciągu mniej więcej pół godziny. Następnie do mieszaniny tej dodaje się 160 części wagowych 2 - (4' - oksyfenyloamino) - naftalenu, 20 części 3 - (4' - oksyfenyloamino) - karbazolu i 26 części wagowych *p* - nitrofenolu i gotuje się pod chłodnicą zwrotną w temperaturze (wewnętrznej) 101°C w ciągu 15 — 40 godzin. Następnie pozostawia się stop do ostudzenia do 90°C, poczem dodaje się mniej więcej 100 części wagowych azotynu sodu i ogrzewa się ponownie w ciągu 1 — 2 godzin z zastosowaniem chłodnicy zwrotnej. Stopiona masa staje się przytem umiarkowanie gęstą. Następnie rozcieńcza się masę tę mniej więcej 1600 częściami wagowymi wody i oddestylowuje się alkohol propylowy z parą wodną. Ciecz odparowywaną zastępuje się od czasu do czasu wodą tak, że objętość końcowa wynosi mniej więcej 2500 części wagowych. Barwnik, wytrącony wówczas całkowicie, ewentualnie po uprzednim dodaniu soli lub przepuszczeniu prądu powietrza, odfiltrowuje się, przedmucha się bez płókania do sucha i zarabia się znów mniej więcej 2400 częściami wagowymi wody. Mieszaninę tę zakwasza się mniej więcej 110 częściami wagowymi surowego kwasu solnego i miesza się jeszcze mniej więcej w ciągu godziny w temperaturze 60°C. Powstały osad odfiltrowuje się, przemywa go aż do usunięcia kwasu i osusza się najlepiej pod ciśnieniem zmniejszonym.

Przykład II. Najpierw wytwarza się siedmiosiarczek w sposób, opisany w przykładzie I, z tą jednak różnicą, że stosuje się mniej więcej 820 części wagowych metylocykloheksanolu. Następnie do mieszaniny tej dodaje się 160 części wagowych 1 - (4' - oksyfenyloamino) - naftalenu, 20 części wagowych 3 - (4' - oksyfenyloamino) - karbazolu oraz 20 części wagowych *p* - aminofenolu i gotuje w temperaturze (wewnętrznej) 159°C w ciągu mniej więcej 3 godzin pod chłodnicą zwrotną. Następnie mieszaninę tę rozcieńcza się mniej więcej 1600 częściami wagowymi wody, oddziela metylocykloheksanol przez destylację z parą wodną i przerabia dalej stop w sposób, opisany w przykładzie I.

Przykład III. Najpierw wytwarza się siedmiosiarczek w sposób, opisany w przykładzie I, z tą jednak różnicą, że stosuje się mniej więcej 725 części wagowych alkoholu etylowego. Następnie do mieszaniny tej dodaje się 190 części wagowych 2 - (4' - oksy - 3' - karboksyfenylo) - amino - naftalenu, 20 części wagowych 3 - (4' - oksyfenyloamino) - karbazolu i 26 części wagowych *m* - toluylenodwuaminy i gotuje się w ciągu mniej więcej 60 godzin w temperaturze (wewnętrznej) mniej więcej 86°C pod chłodnicą zwrotną. Następnie pozostawia się stop do ostudzenia w 70°C, poczem dodaje się mniej więcej 100 części wagowych azotynu sodu i ogrzewa ponownie w ciągu 1 — 2 godzin pod chłodnicą zwrotną. Dalsza przeróbka stopu i wydzielenie wytworzonego barwnika odbywa się tak, jak w przykładzie I.

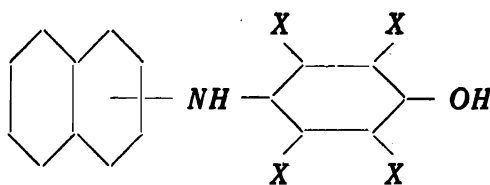
Przykład IV. Wytwarza się siedmiosiarczek, jak podano w przykładzie I, z tą jednak różnicą, że stosuje się mniej więcej 740 części wagowych butanolu. Następnie dodaje się 180 części wagowych 2 - (4' - oksyfenyloamino) - naftalenu i 20 części wagowych 3 - (4' - oksyfenyloamino) - *N* - etylokarbazolu i gotuje się w ciągu mniej więcej 15 godzin w temperaturze (we-

wewnętrznej) mniej więcej 110°C pod chłodnicą zwrotną. Stop pozostawia się do ostudzenia do temperatury mniej więcej 90°C, poczem dodaje się doń mniej więcej 120 części wagowych azotynu sodu i ogrzewa się ponownie w ciągu 1 — 2 godzin pod chłodnicą zwrotną. Wydzielenie barwnika uskutecznia się w sposób, opisany w przykładzie I.

Przykład V. Siedmiosiarczek wytwarza się przy użyciu mniej więcej 725 części wagowych alkoholu etylowego, następnie do mieszaniny tej dodaje się 170 części wagowych 2 - (4' - oksyfenyloamino) - naftalenu i 30 części wagowych indofenolu, otrzymanego z dwufenyloaminy i nitrozofenolu, i gotuje się w ciągu mniej więcej 60 godzin w temperaturze (wewnętrznej) mniej więcej 85°C pod chłodnicą zwrotną. Powstały stop pozostawia się do ostudzenia do temperatury mniej więcej 70°C, poczem dodaje się mniej więcej 100 części wagowych azotynu sodu i ogrzewa ponownie w ciągu mniej więcej 1 — 2 godzin pod chłodnicą zwrotną. Barwnik wytworzony wydziela się tak, jak opisano powyżej.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania czarnych barwników siarkowych, znamieny tem, że działa się wielosiarczkami potasowcowemi na mieszaninę, składającą się z pochodnej naftalenu o wzorze ogólnym



w którym litera *X* oznacza wodór, chlorowec lub karboksyl względnie składającą się z odpowiedniej pochodnej iminowej chinonu, jako jednego składnika, oraz z

indofenolu, otrzymanego np. przez utlenienie względnie sprzężenie *p* - aminofenolu względnie odpowiedniego związku nitrozowego z aminą aromatyczną jako drugiego składnika, do której to mieszaniny dodaje się ewentualnie jeszcze, jako trzeciego składnika, aromatycznego związku dwuni-

trowego, oksynitrowego, nitroaminowego, dwuaminowego lub oksyaminowego.

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