



(12)

BREVET DE INVENTIE

Hotarirea de acordare a brevetului de inventie poate fi revocata
in termen de 6 luni de la data publicarii

(21) Nr. cerere: **144845**

(22) Data de depozit: **18.04.90**

(30) Prioritate:

(41) Data publicarii cererii:
BOPI nr.

(42) Data publicarii hotaririi de acordare a brevetului:
31.05.93 BOPI nr. 5/93

(45) Data publicarii brevetului:
BOPI nr.

(61) Perfectionare la brevet:
Nr.

(62) Divizata din cererea:
Nr.

(86) Cerere internationala PCT:
Nr.

(87) Publicare internationala:
Nr.

(56) Documente din stadiul tehnicii:
GB 819840; *Chemical Abstracts* vol.54, 7163 b,
1960

(71) Solicitant: Institutul de Cercetari Chimice, Centrul de Cercetari pentru Coloranti, Bucuresti, RO

(73) Titular: S.C. "Colorom", S.A., Codlea, judetul Brasov, RO

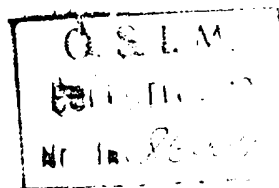
(72) Inventatori: Constantine Alexandru, Cojoc Carmen, Popovici Nicolai, Gageonea Dorin, Spoici Mariana, Szocs Larisa, RO

(54) Coloranti tetrakisazoici, bruni, directi, nebenzidini si procedeu de preparare a acestora

(57) **Rezumat:** Inventia se refera la coloranti tetra-kisazoici, bruni, directi, nebenzidini si la procedeul de preparare a acestora, coloranti utilizati la vopsirea, cu rezistente corespunzatoare, a materialelor textile celulozice, in nuante atractive de brun. Colorantii se obtin prin tetraazotarea acidului 4,4'-diaminodifenilamino-2-sulfonic si cuplarea simetrica cu diferiti compusi monoacizi, evitându-se utilizarea benzidinei. Compusii mono-

azoici se obtin dintr-un acid aminic aromatic, ales dintre acidul anilin-3-sulfonic, acidul anilin-4-sulfonic, acidul 1-naftilamino-4-sulfonic, amestec de acid 1-naftilamino-6-sulfonic si acidul 1-naftilamino-7-sulfonic, acidul 2-aminofenol-4-sulfonic, acidul 2-aminobenzoic, care se diazoteaza si se cupleaza cu 1,3-fenilendiamina.

Revendicari: 2



RO 106571 B1

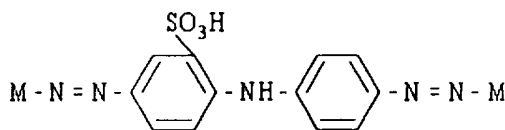


BAD ORIGINAL

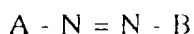
Invenția se referă la coloranți tetrakisazoici bruni, direcți, nebenzidiniici și procedeu de obținere a acestora, compuși sunt utilizați la vopsirea bumbacului, celofibrei și viscozei, în nuanțe de brun.

Sunt cunoscuți, de asemenea, coloranți tetrakisazoici direcți nebenzidiniici, pentru vopsirea antilopei, care se obțin de la acidul 4,4'-diamino-difenilamino sulfonic tetraazotat, în prealabil, prin cuplare cu acid salicilic, urmată de cuplarea intermediarului diazo-monoazoic rezultat, cu colorantul monoazoic, provenit din cuplarea sării de diazoniu a acidului 1-amino-8-hidroxi-3,6-naftalin-disulfonic cu rezorcina. Colorantul trisazoic obținut se cuplează în continuare cu sarea de diazoniu a anilinei brevet GB. nr. 819840 *Chemical Abstracts*, vol. 54, 7163 b - 1958).

Se cunosc coloranți tetrakisazoici, direcți, bruni, care se obțin pornind de la 4,4'-diaminodifenil (benzidină) care se bisdiazotează (tetraazotează) și se cuplea-



în care M, reprezintă radicalul unui compus monoazoic cu formula generală următoare:



A fiind radical al unei diaminei aromatice cum este 1,3-fenilendiamina, iar B radical al unor acizi aminosulfonici aromatici, aleși dintre acidul anilin-3-sulfonic, acidul anilin-4-sulfonic, acidul 1-naftilamino-4-sulfonic, amestecul de acid 1-naftilamino-6-sulfonic și de acid 1-naftilamino-7-sulfonic, radical al unui acid aminofenolsulfonic ales dintre acidul 2-aminofenol-4-sulfonic sau radical al unui acid aminocarboxilic aromatic, cum este acidul 2-aminobenzoic.

Invenția înlătură dezavantajul arătat mai sus, prin aceea că se utilizează drept

ză cu diferite componente de cuplare. În *Colour Index* (ediția a treia, vol. 4. 1971), sunt redați unii coloranți tetrakisazoici, bruni, între care se disting coloranții sintetici de la pozițiile 35060 și 35065, pag. 4326 care se obțin pornind de la benzidină (1 mol) care se tetraazotează și se cuplează cu un compus monoazoic (2 moli) *Chemical Abstracts* vol. 54, P. 23.347 f; P 4.719 a) Coloranții care se sintetizează pornind de la benzidină, se obțin relativ ușor, sunt ieftini dar prezintă dezavantajul că folosesc ca materie primă benzidina, substanță cu acțiune cancerigenă. Coloranții benzidiniici au, de asemenea, acțiune cancerigenă, datorită faptului că, prin manipulare, pătrund în organism, aceștia se reduc la benzidină.

Invenția se referă la coloranți tetrakisazoici, direcți, nebenzidiniici și la procedeu de preparare a acestora, coloranți care sub formă de acizi liberi corespund formulei:

componentă centrală acidul 4,4'-diaminodifenil-amino-2-sulfonic (1 mol), care se tetraazotează și se cuplează cu un compus monoazoic (2 moli), ce se obține din unul din următorii intermediari: acid anilin-3-sulfonic, acid anilin-4-sulfonic, acid 1-naftilamino-4-sulfonic, amestec de acid 1-naftilamino-6-sulfonic și de acid 1-naftilamino-7-sulfonic, acid 2-aminofenol-4-sulfonic, acid 2-aminobenzoic care se diazotează și se cuplează cu 1,3-fenilendiamina, în mediu acid, la un anumit pH și la o anumită temperatură; reacția de cuplare dintre tetraazoderivat și compusul monoazoic realizându-se la pH 8 ... 8,5 și la o temperatură de 5 ... 40°C, după cuplare, colorantul tetrakisazoic rezultat, precipitându-se prin salifiere și neutralizare.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- permite realizarea unor coloranți direcți, nebenzidiniici care vopsesc fibrele celulozice în nuanțe plăcute de brun. Coloranții realizați au afinitate bună, iar vopsirile efectuate cu aceștia, au rezistențe corespunzătoare la lumină și tratamente umede;

- periculozitate redusă, față de periculozitate ridicată la prepararea coloranților, în a căror structură intră benzidina;

- procedeul de preparare a coloranților tetrakisazoici, direcți, nebenzidiniici conform invenției este relativ simplu, comportând un număr minim de faze, deoarece acești coloranți se obțin prin cuplare simetrică a derivatului tetraazoic al acidului 4,4'-diaminodifenilamino-2-sulfonic cu compușii monoazoici respectivi.

Se dau, în continuare, 6 exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1 Se dizolvă 27,9 părți acid 4,4'-diaminodifenilamino-2-sulfonic în 800 părți apă și 58 părți soluție acid clorhidric 32% și se tetraazotează la 0 ... 5°C cu o soluție de 14 părți azotit de sodiu dizolvat în 30 părți apă. După 1 h se îndepărtează excesul de acid azotos cu acid sulfamic. Soluția de la tetraazotare se introduce într-o suspensie de compus monoazoic, ce se obține din 34,6 părți acid anilin-3-sulfonic care se diazotează în modul cunoscut și se cuplează cu 21,6 părți 1,3-fenilendiamină (540 cm³ soluție apoasă 40%), în mediu acid la pH 2 (pH care se obține adăugând soluție apoasă de acetat de sodiu cu o concentrație de circa 28%) și la o temperatură de 5 ... 10°C. Cuplarea cu compusul monoazoic se efectuează la pH 8 ... 8,5, adăugând soluție apoasă de carbonat de sodiu cu o concentrație de circa 15% și la o temperatură de 5 ... 40°C. După cuplare, colorantul tetrakisazoic se precipită prin salifiere cu clorură de sodiu și neutralizare cu soluție de acid clorhidric, se separă prin

filtrare și se usucă la 70°C. Părțile reprezintă părți în greutate. Colorantul vopsește fibrele celulozice în brun roșcat.

Exemplul 2 Se tetraazotează 27,9 părți acid 4,4'-diaminodifenilamino-2-sulfonic ca în exemplul 1, iar soluția de la tetraazotare se introduce într-o suspensie de compus monoazoic, ce se obține din 34,6 părți acid anilin-4-sulfonic, care se diazotează în modul cunoscut și se cuplează cu 21,6 părți 1,3-fenilendiamină, în mediu acid, la pH 1,5 și la o temperatură de 5 ... 10°C. Cuplarea cu compusul monoazoic, precipitarea și separarea colorantului se efectuează ca la exemplul 1. Părțile reprezintă părți în greutate. Colorantul vopsește fibrele celulozice în brun gălbui.

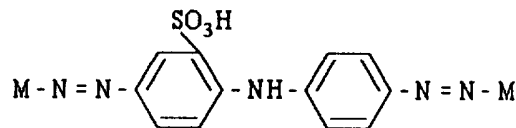
Exemplul 3 Se tetraazotează 27,9 părți acid 4,4'-diaminodifenilamino-2-sulfonic ca în exemplul 1, iar soluția de la tetraazotare se introduce într-o suspensie de compus monoazoic, ce se obține din 44,6 părți acid 1-naftilamino-4-sulfonic, care se diazotează în modul cunoscut și se cuplează cu 21,6 părți 1,3-fenilendiamină la pH 2,5 și la o temperatură de circa 20°C. În continuare, se procedează ca la exemplul 1. Părțile reprezintă părți în greutate. Colorantul vopsește fibrele celulozice în brun roșcat.

Exemplul 4 Se tetraazotează 27,9 părți acid 4,4'-diaminodifenil-amino-2-sulfonic ca în exemplul 1, iar soluția de la tetraazotare se introduce într-o suspensie de compus monoazoic, ce se obține din 44,6 părți amestec de acid 1-naftilamino-6-sulfonic și de acid 1-naftilamino-7-sulfonic care se diazotează, în modul obișnuit și se cuplează cu 21,6 părți 1,3-fenilendiamină la pH 4,5 ... 5 și la o temperatură de 5 ... 10°C. În continuare, se procedează ca la exemplul 1. Părțile reprezintă părți în greutate. Colorantul vopsește fibrele celulozice în brun roșcat.

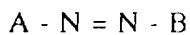
Exemplul 5 Se tetraazotează 27,9 părți acid 4,4'-diaminodifenilamino-2-sulfonic ca în exemplul 1, iar soluția de la tetraazotare

se introduce într-o suspensie de compus monoazoic, ce se obține din 37,8 părți acid 2-aminofenol-4-sulfonic, care se diazotează, în modul cunoscut, și se cuplează cu 21,6 părți 1,3-fenilendiamină la pH 4 și la o temperatură de 15 ... 40°C. În continuare, se procedează ca la exemplul 1. Părțile reprezintă părți în greutate. Colorantul vopsește fibrele celulozice în brun foarte gălbui.

Exemplul 6. Se tetraazotează 27,9 părți acid 4,4'-diaminodifenilamino-2-sulfonic ca în exemplul 1, iar soluția de la tetraazotare se introduce într-o suspensie de compus monoazoic, ce se obține din



în care M reprezintă un radical al unui compus monoazoic cu formula generală următoare:



A fiind radical al 1,3-fenilendiaminei, iar B radical al unor acizi aminici aromatici, aleși dintre acidul anilin-3-sulfonic, acidul anilin-4-sulfonic, acidul 1-naftilamino-4-sulfonic, amestecul de acid 1-naftilamino-6-sulfonic și de acid 1-naftilamino-7-sulfonic, acidul 2-aminofenol-4-sulfonic, acidul 2-aminobenzoic.

27,4 părți acid 2-aminobenzoic, care se diazotează, în modul cunoscut, și se cuplează cu 21,6 părți 1,3-fenilendiamină la pH 3,5 ... 4 și la o temperatură de 5 ... 10°C. În continuare, se procedează ca la exemplul 1. Părțile reprezintă părți în greutate. Colorantul vopsește fibrele celulozice în brun închis, violaceu.

10 Revendicări

1. Coloranți tetrakisazoici, bruni, direcți, nebenzidinici, **caracterizați prin aceea că**, sub formă de acizi liberi, corespund formulei:

15

2. Procedeu de preparare a coloranților conform cu revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că**, 1 mol de acid 4,4'-diaminodifenilamino-2-sulfonic se tetraazotează și se cuplează cu 2 moli de compus monoazoic, la pH 8 ... 8,5 și la o temperatură de 5 ... 40°C, compusul monoazoic obținându-se dintr-un acid aminic aromatic, definit ca mai sus, care se diazotează și se cuplează cu 1,3-fenilendiamină în mediu acid, la un pH cuprins între 1,5 ... 5,5 și la o temperatură cuprinsă între 5 ... 40°C.

20

25

Președintele comisiei de invenții: ing. Orășanu Comelia

Examinator: chim. Gruia Amelia

Grupa 12

Preț lei 1406

Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci

Tehnoredactare computerizată și multiplicare: "Societatea Autonomă de Informatică SAI" SRL

BAD ORIGINAL