



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

Patent tymczasowy dodatkowy  
do patentu nr ———

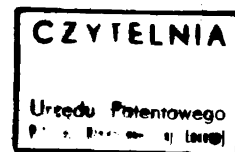
Int. Cl.<sup>4</sup> C09B 67/22  
C09B 67/36

Zgłoszono: 86 05 19 (P. 259608)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 87 06 01

Opis patentowy opublikowano: 89 03 31



**Twórcy wynalazku:** Andrzej Kujawski, Lucjan Szuster, Andrzej Gawłowski,  
Jerzy Jabłoński, Marek Olma

**Uprawniony z patentu tymczasowego:** Ośrodek Badawczo-Rozwojowy  
Przemysłu Barwników „Organika”,  
Zgierz (Polska)

### Sposób otrzymywania środka do barwienia włókien pochodzenia roślinnego, wełny, poliamidu, papieru oraz skóry

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania środka do barwienia włókien pochodzenia roślinnego, wełny, poliamidu, papieru oraz skóry, zawierającego mieszaninę nowych tetrakisazowych barwników pochodnych stilbenu o ogólnych wzorach 1-3, w których A oznacza resztę eteru metylenowego m-amino-p-krezolu albo resztę m-ksyliny, m-toluidyny lub o-toluidyny, B oznacza resztę kwasu amononaftolosulfonowego lub -dwusulfonowego, a B<sub>1</sub> oznacza resztę składnika biernego pochodnego benzenu, jak np. m-fenylendwuamina lub m-toluenodwuamina, fenol, kwas salicylowy, rezorcyna lub m-aminofenol. Otrzymywany sposobem według wynalazku środek do barwienia barwi włókna pochodzenia roślinnego, wełnę, poliamid, papier oraz skórę, w zależności od użytych składników biernych i ich stosunku ilościowego, na kolor brunatny o różnych odcieniach.

Sposobem według wynalazku tetrazuje się kwas 4,4'-dwuaminostilbenu-2,2'-dwusulfonowy i sprzęga otrzymany związek tetrazoniowy z eterem metylowym m-amino-p-krezolu, m-ksylidyną, m-toluidyną lub o-toluidyną, a uzyskany barwnik o ogólnym wzorze 4, w którym A ma wyżej podane znaczenie, tetrazuje się i sprzęga wytworzony związek tetrazoniowy z mieszaniną kwasu aminonaftolosulfonowego lub -dwusulfonowego z jednym spośród następujących składników biernych pochodnych benzenu: m-fenylendwuaminą lub m-toluenodwuaminą, rezorcyną, fenolem, kwasem salicylowym lub m-aminofenolem, względnie sprzęga się wytworzony związek tetrazoniowy barwnika disazowego najpierw z kwasem aminonaftolosulfonowym lub -dwusulfonowym, a następnie z jednym spośród określonych wyżej składników biernych pochodnych benzenu albo w odwrotnej kolejności — najpierw z jednym spośród określonych wyżej składników biernych pochodnych benzenu, a następnie z kwasem aminonaftolosulfonowym lub -dwusulfonowym. Proces tetrazowania barwnika o wzorze 4 prowadzi się w środowisku po reakcji jego syntezy lub po wydzieleniu tego barwnika.

Za pomocą środka do barwienia otrzymywanego sposobem według wynalazku uzyskuje się na włóknach pochodzenia roślinnego, wełnie, poliamidzie, papierze oraz skórze wybarwienia odznaczające się dobrymi odpornościami na czynniki mokre i na światło. Środek ten może zastępować znane i stosowane dotychczas brunaty oparte na kancerogennej benzydynie.

Wynalazek ilustrują następujące przykłady, w których części i procenty oznaczają części i procenty wagowe, a stopnie temperatury podano w stopniach Celsjusza:

**Przykład I.** 18,5 części (0,05 mola) kwasu 4,4'-dwuaminostilbeno-2,2'-dwusulfonowego w postaci soli sodowej rozpuszcza się w 200 częściach wody i dodaje do otrzymanego roztworu 50 części lodu, uzyskując w ten sposób temperaturę 2°C. Następnie dodaje się 35 części objętościowych 30% kwasu solnego, po czym wypada osad, a temperatura środowiska osiąga 8°C. W tych warunkach tetrazuje się, dodając stopniowo 25 części objętościowych 4 n azotynu sodowego. Temperatura środowiska podnosi się do 14–15°C. Nadmiar kwasu azotawego kontroluje się papierkiem jodoskrobiowym, a kwasowość środowiska — papierkiem Kongo. Oddzielnie rozpuszcza się 13,7 części eteru metylowego m-amino-p-krezolu w 300 częściach wody w temperaturze 40°C i dodaje uzyskany roztwór składnika biernego do otrzymanej opisanym wyżej sposobem zawiesiny tetrazozwiązku kwasu 4,4'-dwuaminostilbeno-2,2'-dwusulfonowego. Temperatura masy reakcyjnej osiąga 20°C. Octanem sodu ustala się pH środowiska na 2,5, po upływie 2 godzin dodaje się sody do pH 5, a po upływie następnych 2 godzin podwyższa się pH roztworem sody do 6,0. Nadmiar składnika biernego kontroluje się z dwuazowaną p-nitroaniliną. Po 12 godzinach wydziela się barwnik disazowy przez wysolenie i odsącza.

Pastę barwnika disazowego umieszcza się w 500 częściach wody i miesza do uzyskania jednorodnej zawiesiny, po czym dodaje się 40 części objętościowych 30% kwasu solnego i 200 części lodu i tetrazuje za pomocą 25 części objętościowych 4 n azotynu sodowego. Reakcję tetrazowania prowadzi się w temperaturze 5°C. Przebieg reakcji kontroluje się papierkiem jodoskrobiowym na obecność kwasu azotawego, a papierkiem Kongo na kwasowość. Oddzielnie rozpuszcza się 8,2 części m-aminofenolu i 6,0 części kwasu 2-amino-8-naftolo-6-sulfonowego w 100 częściach wody z dodatkiem 35 części sody. Do tego roztworu dodaje się masę zawierającą tetrazowany barwnik disazowy. Reakcję prowadzi się przy nieznacznym nadmiarze składnika biernego w środowisku alkalicznym. Temperatura sprzęgania wynosi 5°C. Po 12 godzinach mieszaninę barwników tetrakisazowych wydziela się przez wysolenie, odsącza i suszy. Otrzymuje się 56 części środka do barwienia, barwiącego włókna pochodzenia roślinnego, wełnę, poliamid, papier i skórę na kolor brunatny.

**Przykład II.** Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie I, stosując do drugiego sprzęgania mieszaninę 7 części fenolu i 6 części kwasu 2-amino-8-naftolo-6-sulfonowego, którą rozpuszcza się w 100 częściach wody z dodatkiem 5 części ługu sodowego i 22 części sody. Otrzymuje się 52,5 części środka do barwienia, barwiącego włókna pochodzenia roślinnego, wełnę, poliamid, papier i skórę na kolor brunatny.

**Przykład III.** Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie I, stosując zamiast eteru metylowego m-amino-p-krezolu 12,1 części m-ksylidyny, którą rozpuszcza się w 300 częściach wody z dodatkiem 12 części objętościowych 30% kwasu solnego. Do drugiego sprzęgania stosuje się zamiast mieszaniny m-aminofenolu i kwasu 2-amino-8-naftolo-6-sulfonowego mieszaninę 8,2 części rezorcyny i 8,0 części kwasu 1-amino-8-naftolo-3,6-dwusulfonowego, którą rozpuszcza się w 100 częściach wody z dodatkiem 35 części sody. Otrzymuje się 57 części środka do barwienia, barwiącego włókna pochodzenia roślinnego, wełnę, poliamid, papier i skórę na kolor brunatny.

**Przykład IV.** Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie I, stosując do drugiego sprzęgania zamiast mieszaniny m-aminofenolu i kwasu 2-amino-8-naftolo-6-sulfonowego mieszaninę 4,7 części fenolu i 16 części kwasu 1-amino-8-naftolo-3,6-dwusulfonowego, którą rozpuszcza się w 100 częściach wody z dodatkiem 2 części ługu sodowego i 30 części sody. Otrzymuje się 68 części środka do barwienia, barwiącego włókna pochodzenia roślinnego, wełnę, poliamid, papier i skórę na kolor brunatny.

**Przykład V.** Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie I, stosując zamiast eteru metylowego m-amino-p-krezolu 10,7 części m-toluidyny, którą rozpuszcza się w 300 częściach wody z dodatkiem 12 części objętościowych 30% kwasu solnego. Otrzymuje się 57 części środka do barwienia, barwiącego włókna pochodzenia roślinnego, wełnę, poliamid, papier i skórę na kolor brunatny.

**Przykład VI.** Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie I, stosując do drugiego sprzęgania mieszaninę 8,1 części m-fenylendwuaminy i 6,0 części kwasu 2-amino-8-naftolo-6-sulfonowego. Otrzymuje się 54,5 części środka do barwienia, barwiącego włókna pochodzenia roślinnego, wełnę, poliamid, papier i skórę na kolor brunatny.

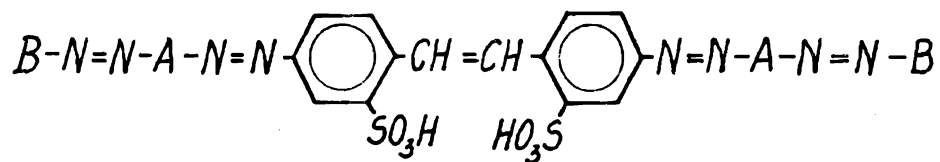
**Przykład VII.** Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie II, stosując do drugiego sprzęgania zamiast fenolu 10,3 części kwasu salicylowego, przy czym mieszaninę kwasu salicylowego i kwasu 2-amino-8-naftolo-6-sulfonowego rozpuszcza się w 100 częściach wody z dodatkiem 35 części sody. Otrzymuje się 58 części środka do barwienia, barwiącego włókna pochodzenia roślinnego, wełnę, poliamid, papier i skórę na kolor brunatny.

**Przykład VIII.** Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie VII, przy czym drugie sprzęganie prowadzi się w dwu etapach — najpierw rozpuszcza się 10,3 części kwasu salicylowego w 75 częściach wody z dodatkiem 32 części sody, do tego roztworu dodaje się masę zawierającą tetrazowany barwnik disazowy, a po 3 godzinach dodaje się do uzyskanej masy roztwór 6 części kwasu 2-amino-8-naftolo-6-sulfonowego w 50 częściach wody z dodatkiem 3 części sody. Otrzymuje się 58 części środka do barwienia, barwiącego włókna pochodzenia roślinnego, wełnę, poliamid, papier i skórę na kolor brunatny.

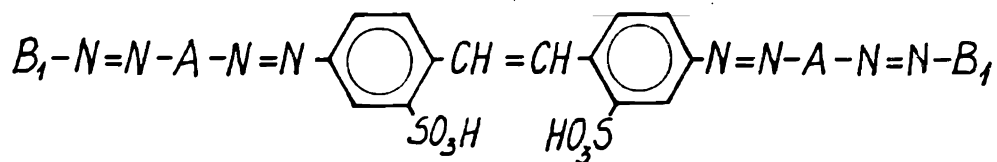
**Przykład IX.** Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie VII, przy czym drugie sprzęganie prowadzi się w dwu etapach — najpierw rozpuszcza się 6 części kwasu 2-amino-8-naftolo-6-sulfonowego w 75 częściach wody z dodatkiem 32 części sody, do tego roztworu dodaje się masę zawierającą tetrazowany barwnik disazowy, a po 3 godzinach dodaje się do uzyskanej masy roztwór 10,3 części kwasu salicylowego w 50 częściach wody z dodatkiem 3 części sody. Otrzymuje się 58 części środka do barwienia, barwiącego włókna pochodzenia roślinnego, wełnę, poliamid, papier i skórę na kolor brunatny.

#### Zastrzeżenie patentowe

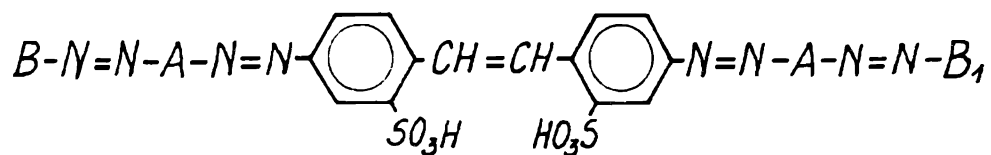
Sposób otrzymywania środka do barwienia włókien pochodzenia roślinnego, wełny, poliamidu, papieru oraz skóry, zawierającego mieszaninę nowych tetrakisazowych barwników pochodnych stilbenu o ogólnych wzorach 1, 2 i 3, w których A oznacza resztę eteru metylowego m-amino-p-krezolu albo resztę m-ksylidyny, m-toluidyny lub o-toluidyny, B oznacza resztę kwasu aminonaftolosulfonowego lub -dwusulfonowego, a B<sub>1</sub> oznacza resztę składnika biernego pochodnego benzenu jak np. m-fenylenodwuamina lub m-toluenodwuamina, kwas salicylowy, rezorcyna lub m-aminofenol, **znamienny tym, że kwas 4,4'-dwuaminostilbenu-2,2'-dwusulfonowy tetrazuje się i sprzęga otrzymany związek tetrazoniowy z eterem metylowym m-amino-p-krezolu, m-ksylidyną, m-toluidyną lub o-toluidyną, a uzyskany barwnik o ogólnym wzorze 4, w którym A ma wyżej podane znaczenie, tetrazuje się i sprzęga wytworzony związek tetrazoniowy z mieszaniną kwasu aminonaftolosulfonowego lub -dwusulfonowego z jednym spośród następujących składników biernych pochodnych benzenu: m-fenylenodwuaminą lub m-toluenodwuaminą, fenolem, kwasem salicylowym, rezorcyną lub m-aminofenolem, względnie sprzęga się wytworzony związek tetrazoniowy barwnika disazowego najpierw z kwasem aminonaftolosulfonowym lub -dwusulfonowym, a następnie z jednym spośród określonych wyżej składników biernych pochodnych benzenu albo w odwrotnej kolejności — najpierw z jednym spośród określonych wyżej składników biernych pochodnych benzenu, a następnie z kwasem aminonaftolosulfonowym lub -dwusulfonowym.**



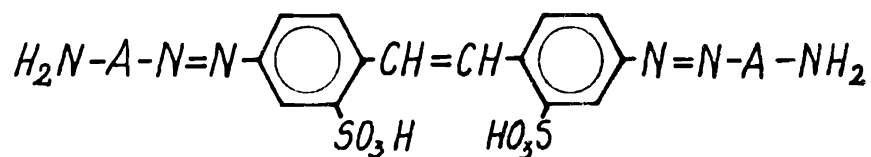
wzór 1



wzór 2



wzór 3



wzór 4