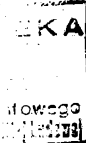


Warszawa, 12 czerwca 1937 r.

URZĄD PATENTOWY



CO 96 35/20



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 24843.

Kl. 22 a, ~~10~~ 35/20

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

Sposób wytwarzania barwników wieloazowych.

Zgłoszono 28 maja 1936 r.

Udzielono 16 kwietnia 1937 r.

Pierwszeństwo: 1 czerwca 1935 r. (Niemcy).

Wykryto, że otrzymuje się cenne czarne barwniki wieloazowe przez poddawanie związku tetrazowego 4,4' - dwuamino-dwu-fenyłu sprzęganiu w kwaśnym środowisku z dającym się dwukrotnie sprzęgać kwasem 1 - amino - 8 - oksynaftaleno - sulfonowym oraz przez łączenie otrzymanego początkowo związku w roztworze słabo alkalicznym ze związkami dwuazowymi dowolnej aminy aromatycznej, po czym otrzymany w ten sposób barwnik disazowy, zawierający jeszcze jedną wolną grupę dwuazową, sprzęga się w mocno alkalicznej cieczy z 2,4 - dwuoksychinoliną lub 4 - oksy - 2 - chinolonem. Kolejność, w jakiej poszczególne związki poddaje się wzajemnej przemianie, może być przy tym dowolnie

zmieniana. Można np. postępować w ten sposób, że po sprzęganiu w kwaśnym środowisku z kwasem 1 - amino - 8 - oksynaftalenosulfonowym najpierw nasycy się wolną jeszcze grupę dwuazową 4,4' - dwuaminodwufenyłu przez połączenie z dwuoksychinoliną i sprzęganie w alkalicznym środowisku z rozmaitymi aminami przeprowadza się przed zakończeniem reakcji. Można również do tej reakcji stosować mieszaniny rozmaitych tetrazowanych 4,4' - dwuamino-dwufenyli.

Barwniki otrzymywane w ten sposób nadają się do farbowania wełny, jedwabiu, bawełny oraz tkanin wytworzonych z mieszaniny tych włókien, następnie do papieru, zwłaszcza zaś do farbowania wszelkiego

rodzaju skór, ponieważ wykazują one doskonałą odporność na działanie wody, zasad i kwasów. Barwniki te przenikają przy tym tak głęboko w głąb skóry, że dzięki powstającej z tego powodu ich znacznej trwałości na ścieranie stają się one szczególnie cenne przy barwieniu skór welurowych. Barwniki te ciągną zasadniczo na materiał, podlegający barwieniu, w odcieniach zielonkawo-czarnych do niebieskawo-czarnych.

Przykład I. Związek tetrazowy wytworzony ze 184 części wagowych 4,4' - dwuaminodwufenylu miesza się w roztworze kwasu mineralnego z 319 częściami wagowymi kwasu 1 - amino - 8 - oksynaftaleno - 3,6 - dwusulfonowego, a otrzymany związek sprzęga się w temperaturze 5°C w słabo alkalicznym roztworze ze związkiem dwuazowym otrzymanym z 218 części wagowych kwasu 1 - amino - 2 - nitrobenzeno - 4 - sulfonowego. Sprzęganie zostaje ukończone w ciągu kilku minut. Otrzymany w ten sposób barwnik disazowy, zawierający jeszcze jedną grupę dwuazową tetrazobenzydiny, sprzęga się następnie w mocno alkalicznym roztworze z 2,4 - dwuoksychinoliną w ten sposób, że dodaje się roztwór 183 części wagowych jej soli jednosodowej zadany 100 częściami wagowymi 38% - owego ługu sodowego, a sprzęganie doprowadza się do końca przy wielogodzinnym mieszanii mieszaniny w zwykłej temperaturze reakcyjnej. Powstały barwnik wydziela się po krótkim ogrzewaniu przez wysolenie. Daje on na włóknach zwierzęcych zabarwienie o odcieniach zielonkawo-czarnych.

Jeżeli zamiast kwasu 1 - amino - 2 - nitrobenzeno - 4 - sulfonowego użyje się 277 części wagowych kwasu 4 - aminoazobenzenu - 4' - sulfonowego, to po sprzężeniu z 2,4 - dwuoksychinoliną otrzymuje się barwnik wieloazowy dający również odcienie zielonkawo - czarne, podczas gdy przy użyciu związku dwuazowego ze 173 części

wagowych kwasu 1 - aminobenzenu - 4 - sulfonowego otrzymuje się barwnik trisazowy dający zabarwienia o odcieniu nieco bardziej błękitnym.

Do sprzęgania kwasu 1 - amino - 8 - oksynaftaleno - 3,6 - dwusulfonowego w środowisku alkalicznym można również stosować i inne dowolne aminy aromatyczne dające się dwuazować. W celu otrzymania barwników o zadowalającej rozpuszczalności najlepiej jest stosować aminy zawierające grupy sulfonowe lub karboksylowe. Tytułem przykładu należy tu wymienić kwasy amino - naftaleno - sulfonowe, amino - dwufenyloamino - sulfonowe, amino - oksybenzeno - sulfonowe, amino - oksy - benzeno - karbonowe i kwasy amino - benzeno - karbonowe.

Przykład II. Produkt pośredni, otrzymany sposobem według przykładu I z 4,4' - dwuamino - dwufenylu, kwasu 1 - amino - 8 - oksynaftaleno - 3,6 - dwusulfonowego i kwasu 1 - amino - 2 - nitrobenzeno - 4 - sulfonowego, sprzęga się z kwasem 2,4 - dwuoksychinolininosulfonowym w taki sposób, że do roztworu wymienionego produktu pośredniego dodaje się roztwór 241 części wagowych kwasu 2,4 - dwuoksychinolininosulfonowego w 212 częściach wagowych sody kalcynowanej i 2 500 częściach wagowych wody i w ciągu wielogodzinnego mieszania mieszaniny reakcyjnej doprowadza się sprzęganie do końca. Po wysoleniu i odpowiedniej obróbce otrzymuje się barwnik dający czarne zabarwienie o odcieniu zielonym.

Przy użyciu kwasu dwuoksy - chinolininosulfonowego można do sprzęgania kwasu 1 - amino - 8 - oksynaftaleno - 3,6 - dwusulfonowego w środowisku alkalicznym zastosować również aminy nie zawierające grup sulfonowych, np. zwykły aminobenzen, ponieważ barwniki, zawierające 3 grupy sulfonowe, są już dostatecznie rozpuszczalne.

Zamiast 2,4 - dwuoksychinoliny lub jej

kwasu sulfonowego można też stosować i inne jej pochodne dające się sprzęgać, np. *N*-metylo - 4 - oksy - 2 - chinolon. Do związku pośredniego wspomnianego w przykładzie I dodaje się np. roztwór 106 części wagowych sody bezwodnej, a bezpośrednio po tym doprowadza się roztwór 175 części wagowych wymienionego chinolonu w 120 częściach wagowych 38%-owego ługu sodowego i 2 500 częściach wagowych wody. Sprzęganie doprowadza się do końca przy wielogodzinnym mieszaniu mieszaniny reakcyjnej, po czym barwnik wydziela się w zwykły sposób. Daje on na włóknach zwierzęcych głębokie zabarwienia zielonkawo-czarne.

Jeżeli zamiast kwasu 1 - amino - 8 - oksynaftaleno - 3,6 - dwusulfonowego użyje się odpowiedniego kwasu 4,6 - dwusulfonowego, wówczas otrzymuje się barwnik dający również zabarwienia zielonkawo-czarne. Wreszcie zamiast 4,4' - dwuaminodwufenylu można stosować jego pochodne, np. 4,4' - dwuamino - 3,3' - dwuchloro-dwufenyl lub odpowiedni kwas 3,3' - dwusulfonowy.

Przykład III. Do związku tetrazowego mieszaniny wytworzonej z około 129 części wagowych 4,4' - dwuamino - dwufenylu i około 64 części wagowych 4,4' - dwuamino - 3,3' - dwumetylodwufenylu w roztworze kwasu solnego wprowadza się w ciągu godziny energicznie mieszając kwaśny (na lakmus) roztwór wodny 319 części wagowych kwasu 1 - amino - 8 - oksynaftaleno - 3,6 - dwusulfonowego i 53 części wagowych sody bezwodnej. Ciecz reakcyjną miesza się w temperaturze 5°C jeszcze w ciągu 1 godziny, a następnie zubożętnia się ewentualnie pozostały jeszcze kwas mineralny w ciągu 8 godzin dodając powoli roztwór 53 części wagowych sody bezwodnej w wodzie. W ciągu następnych 8 godzin wprowadza się powoli roztwór 68 g krystalizowanego octanu sodu. Ciecz reakcyjna wykazuje wówczas jeszcze stężenie

nie jonów wodorowych o wartości $p_H = 3,9$. Po dodaniu lodu ciecz tę zadaje się w temperaturze 5°C najpierw związkiem dwuazowym wytworzonym ze 173 części wagowych kwasu sulfanilowego, po czym dodaje się roztwór 300 części wagowych sody bezwodnej, wskutek czego stężenie jonów wodorowych cieczy reakcyjnej uzyskuje wartość $p_H = 8,5$. Skoro po mieszaniu trwającym około $\frac{1}{2}$ godziny obecność związku dwuazowego nie daje się już wykryć w cieczy, wówczas przez wielogodzinne mieszanie doprowadza się proces sprzęgania do końca za pomocą roztworu 183 części wagowych jednosodowej soli 2,4 - dwuoksy-chinolinu i 100 części wagowych 38%-owego ługu sodowego w wodzie. Następnie wysala się łatwo rozpuszczalny barwnik i przerabia go w zwykły sposób. Daje on na skórze welurowej czerń z odcieniem zielonkawym o doskonałych właściwościach. Zabarwienie to posiada nieco czerwieńszy odcień od zabarwienia uzyskanego przy użyciu odpowiedniego barwnika 4,4 - dwuamino - dwufenylowego.

W podobny sposób można do wytworzenia barwnika używać mieszaniny obu powyżej wymienionych dwuamino - dwufenyli zmieszanych w innym stosunku, np. mieszaninę około 64 części wagowych 4,4' - dwuamino - dwufenylu i około 138 części wagowych 4,4' - dwuamino - 3,3' - dwumetylodwufenylu.

Przykład IV. Związek dwuazowy barwnika jednoazowego otrzymany ze związku tetrazowego wytworzonego ze 184 części wagowych 4,4' - dwuaminodwufenylu i 319 części wagowych kwasu 1 - amino - 8 - oksynaftaleno - 3,6 - dwusulfonowego sprzęga się w słabym roztworze sody ze związkiem dwuazowym otrzymanym z 253 części wagowych kwasu 1 - amino - benzeno - 2,4 - dwusulfonowego. Otrzymany w ten sposób barwnik disazowy, zawierający wolną grupę dwuazową, sprzęga się w mocno alkalicznym roztworze z wodnym roztworem

211 części wagowych dwuoksynaftochinoli-
ny (7,8 - benzo - 2,4 - dwuoksychinoli-
ny), zawierającym 186 części wagowych 38% -
owego ługu sodowego, przy wielogodzin-
nym mieszanii, przy czym 7,8 - benzo - 2,4 -
dwuoksychinolinę można otrzymać według
patentu francuskiego Nr 689 171 z 1 - ami-
nonaftalenu i dwuetylowego estru kwasu
malonowego.

Barwnik trisazowy otrzymany w ten
sposób daje na skórze głębokie zabarwie-
nia zielonkawo-czarne.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania barwników wielo-
azowych, znamienny tym, że związek tetra-

zowy otrzymany z 4,4' - dwuamino - dwu-
fenylu sprzęga się w dowolnej kolejności w
środkowisku kwaśnym z dającym się dwu-
krotnie sprzęgać kwasem 1 - amino - 8 -
oksynaftaleno - sulfonowym i w roztworze
słabo alkalicznym sprzęga się produkt re-
akcji ze związkiem dwuazowym otrzyma-
nym z dowolnej aminy aromatycznej, po-
czym powstały związek poddaje się reakcji
z 2,4 - dwuoksychinoliną lub 4 - oksy - 2 -
chinolonem.

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