



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 01.04.74 (P. 169987)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 03.11.75

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1977

MKP C09b 33/18

Int. Cl.² C09B 33/18

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
P. O. G. 1000000

Twórcy wynalazku: Andrzej Kujawski, Jerzy Jabłoński, Lucjan Szuster,
Andrzej Gawłowski

Uprawniony z patentu: Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Przemysłu Barwników,
Zgierz (Polska)

Sposób otrzymywania nowych poliazowych barwników pochodnych stilbenu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nowych poliazowych barwników bezpośrednich pochodnych stilbenu o ogólnym wzorze podanym na rysunku, w którym B oznacza resztę barwnika monoazowego, ewentualnie metalizowanego lub resztę barwnika disazowego.

Jako barwniki bezpośrednie bezbenzydynowe znane są żółcień, oranże, czerwienie i fiolety, stanowiące disazowe barwniki, otrzymywane na drodze sprzęgania tetrazowanego kwasu dwuaminostilbenodwusulfonowego z typowymi składnikami biernymi.

Znany jest również sposób wytwarzania barwników stilbenowych, polegający na kondensacji kwasu p-nitrotoluenosulfonowego lub kwasu dwunitrostilbenodwusulfonowego z aminami aromatycznymi lub barwnikami azowymi, zawierającymi grupy aminowe. Sposobem tym otrzymano żółcień, oranże i brunaty.

Inny sposób otrzymywania brunatów polega na kondensacji dwustronnej kwasu 4,4'-dwuaminostilbeno-2,2'-dwusulfonowego z chlorkiem cyjanuru i następnej reakcji otrzymanego związku, zawierającego czynne atomy chloru, z barwnikami zawierającymi grupy aminowe lub z półproduktami, posiadającymi zdolność sprzęgania, przy czym w przypadku użycia półproduktów otrzymane związki poddawane są reakcji sprzęgania ze zdwuazowanymi aminami. Znane są także trisazowe barwniki

2

stilbenowe o niesymetrycznej budowie, otrzymywane z kwasu 4-nitro-4'-aminostilbeno-2,2'-dwusulfonowego. Trwałe żółcień z grupy barwników stilbenowych uzyskuje się znanymi sposobami, na drodze fosgenowania monoazowych barwników pochodnych stilbenu bądź też przez działanie na te barwniki kwasem fumarowym. W ostatnim okresie otrzymano szereg barwników stilbenowych, zawierających w cząsteczce układy triazynowe.

10 Sposobem według wynalazku otrzymuje się nowe poliazowe barwniki pochodne stilbenu o własnościach barwników bezpośrednich, o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku, w którym B ma wyżej podane znaczenie, przez tetrazowanie kwasu 15 4,4'-dwuaminostilbeno-2,2'-dwusulfonowego i następne sprzęganie z barwnikiem monoazowym, ewentualnie metalizowanym lub z barwnikiem disazowym. Używany do reakcji sprzęgania barwnik monoazowy otrzymuje się przez sprzęganie zdwuazowanej aminy aromatycznej z m-fenyleneodwuaminą lub jej pochodną, rezorcyną, m-aminofenolem albo kwasem aminonaftolosulfonowym, a barwnik disazowy — przez sprzęganie zdwuazowanego barwnika monoazowego z wymienionymi wyżej 25 składnikami biernymi. Do reakcji sprzęgania z tetrazowanym kwasem 4,4'-dwuaminostilbeno-2,2'-dwusulfonowym można używać również metalizowanego barwnika monoazowego, otrzymanego przez sprzęganie zdwuazowanej aminy aromatycznej z m-fenyleneodwuaminą lub jej pochodną, rezorcyną

albo m-aminofenolem i następnie metalizowanie uzyskanego barwnika.

W zależności od zastosowanych składników czynnych i biernych otrzymuje się oranże, czerwienie, brunaty, fiolety, błękity i czernie odporne na działanie światła i czynników mokrych. Omawiane barwniki nadają się do barwienia włókien pochodzenia roślinnego oraz skóry. Dzięki dobrym rozpuszczalnościom mogą być stosowane do barwienia metodami ciągłymi.

Wynalazek ilustrują następujące przykłady, w których części i procenty oznaczają części i procenty wagowe, a stopnie temperatury podane są w stopniach Celsjusza.

Przykład I. 9,85 części sulfanilanu sodowego rozpuszcza się w 100 częściach wody i wytrąca kwas sulfanilowy za pomocą 17 części 30% kwasu solnego, a następnie dwuazuje w temperaturze 0—5°, działaniem 15 części 4n roztworu azotynu sodowego. Otrzymaną zawieszinę spręga się w temperaturze 10° z 5,4 częściami m-fenilenodwuaminy, rozpuszczonymi w 100 częściach wody, w obecności 1,7 części octanu sodowego.

Oddzielnie rozpuszcza się 9,25 części kwasu 4,4'-dwuaminostilbeno-2,2'-dwusulfonowego w 100 częściach wody z dodatkiem 2 części ługu sodowego, a następnie wytrąca kwas 4,4'-dwuaminostilbeno-2,2'-dwusulfonowy za pomocą 17 części 30% kwasu solnego i tetrazuje w temperaturze 10—15° działaniem 15 części 4n roztworu azotynu sodowego. Uzyskany roztwór kwasu 4,4'-tetrazostilbeno-2,2'-dwusulfonowego poddaje się w obecności 1,7 części octanu sodowego sprzęganiu z otrzymanym opisanym wyżej sposobem barwnikiem monoazowym, pozostającym w masie poreakcyjnej. Barwnik wysala się, odsacza i suszy. Uzyskuje się 30 części barwnika o wzorze podanym na rysunku, w którym B oznacza resztę barwnika monoazowego, otrzymanego przez sprzęganie zdwuazowanego kwasu sulfanilowego z m-fenilenodwuaminą, barwiącego włókna pochodzenia roślinnego oraz skórę na kolor brunatny.

Przykład II. 9,85 części sulfanilanu sodowego rozpuszcza się, wytrąca i dwuazuje sposobem, opisanym w przykładzie I. Otrzymaną zawieszinę spręga się z 5,5 częściami rezorcyny, rozpuszczonymi w 100 częściach wody.

Oddzielnie rozpuszcza się, wytrąca i tetrazuje sposobem, opisanym w przykładzie I, 9,25 części kwasu 4,4'-dwuaminostilbeno-2,2'-dwusulfonowego. Uzyskany roztwór kwasu 4,4'-tetrazostilbeno-2,2'-dwusulfonowego poddaje się sprzęganiu z otrzymanym opisanym wyżej sposobem barwnikiem monoazowym, pozostającym w masie poreakcyjnej, do której przed sprzęganiem dodaje się 25 części węglanu sodowego. Barwnik wysala się, odsacza i suszy. Otrzymuje się 25 części barwnika o wzorze, podanym na rysunku, w którym B oznacza resztę barwnika monoazowego, uzyskanego przez sprzęganie zdwuazowanego kwasu sulfanilowego z rezorcyną, barwiącego włókna pochodzenia roślinnego oraz skórę na kolor czerwony.

Przykład III. 9,45 Części kwasu 2-aminofenolo-4-sulfonowego rozpuszcza się w 100 częściach wody, wytrąca ponownie za pomocą 17 części 30%

kwasu solnego i dwuazuje w temperaturze 0—5° działaniem 15 części 4n roztworu azotynu sodowego, a następnie spręga z 5,5 częściami rezorcyny, rozpuszczonej w 100 częściach wody z dodatkiem 7 części ługu sodowego. Otrzymany barwnik poddaje się w ciągu 2 godzin w temperaturze 50° miedziowaniu za pomocą 12,5 części siarczanu miedziowego, rozpuszczonych w 100 częściach wody. Barwnik wysala się i zakwasza. Wydzieloną pastę barwnika spręga się sposobem, opisanym w przykładzie I, ze zdwuazowanym kwasem 4,4'-dwuaminostilbeno-2,2'-dwusulfonowym. Otrzymuje się 35 części barwnika o wzorze podanym na rysunku, w którym B oznacza resztę miedziowanego barwnika monoazowego, otrzymanego przez sprzęganie zdwuazowanego kwasu 2-aminofenolo-4-sulfonowego z rezorcyną i następnie miedziowanie uzyskanego produktu. Wytworzony barwnik barwi włókna pochodzenia roślinnego oraz skórę na kolor brunatny.

Przykład IV. Do 6,9 części p-nitroaniliny dodaje się 63 części wody oraz 17 części 30% kwasu solnego i dwuazuje w temperaturze 0—5° za pomocą 15 części 4n roztworu azotynu sodowego, a następnie spręga z 16 częściami kwasu 1-amino-8-naftolo-3,6-dwusulfonowego, rozpuszczonymi w 100 częściach wody z dodatkiem 3 części węglanu sodowego.

Oddzielnie rozpuszcza się, wytrąca i tetrazuje sposobem, opisanym w przykładzie I, 9,25 części kwasu 4,4'-dwuaminostilbeno-2,2'-dwusulfonowego. Uzyskany roztwór kwasu 4,4'-tetrazostilbeno-2,2'-dwusulfonowego poddaje się sprzęganiu z otrzymanym opisanym wyżej sposobie barwnikiem monoazowym, pozostającym w masie poreakcyjnej, do której przed sprzęganiem dodaje się 25 części węglanu sodowego. Barwnik wysala się, odsacza i suszy. Otrzymuje się 46 części barwnika o wzorze, podanym na rysunku, w którym B oznacza resztę barwnika monoazowego, uzyskanego przez sprzęganie zdwuazowanej p-nitroaniliny z kwasem 1-amino-8-naftolo-3,6-dwusulfonowym, barwiącego włókna pochodzenia roślinnego oraz skórę na kolor zielony.

Przykład V. 8,05 Części 2,5-dwuchloroaniliny rozpuszcza się w 100 częściach wody z dodatkiem 18 części 30% kwasu solnego i dwuazuje w temperaturze 0—5° za pomocą 15 części 4n roztworu azotynu sodowego, a następnie spręga z 16 częściami kwasu 1-amino-8-naftolo-3,6-dwusulfonowego, rozpuszczonymi w 100 częściach wody z dodatkiem 3 części węglanu sodowego.

Oddzielnie rozpuszcza się, wytrąca i tetrazuje sposobem, opisanym w przykładzie I, 9,25 części kwasu 4,4'-dwuaminostilbeno-2,2'-dwusulfonowego. Uzyskany roztwór kwasu 4,4'-tetrazostilbeno-2,2'-dwusulfonowego poddaje się sprzęganiu z otrzymanym opisanym wyżej sposobem barwnikiem monoazowym, pozostającym w masie poreakcyjnej, do której przed sprzęganiem dodaje się 25 części węglanu sodowego. Barwnik wysala się, odsacza i suszy. Otrzymuje się 47 części barwnika o wzorze, podanym na rysunku, w którym B oznacza resztę barwnika monoazowego, uzyskanego przez sprzęganie zdwuazowanej 2,5-dwuchloroaniliny z

kwasem 1-amino-8-naftolo-3,6-dwusulfonowym. Wytworzony produkt barwi włókna pochodzenia roślinnego oraz skórę na kolor błękitny z odcieniem zielonym.

Przykład VI. Postępuje się sposobem, opisanym w przykładzie I, używając zamiast podanej w przykładzie I ilości m-fenilenodwuaminy 6,1 części m-toluenodwuaminy. Otrzymuje się 31 części barwnika o wzorze podanym na rysunku, w którym B oznacza resztę barwnika monoazowego, otrzymanego przez sprzęganie zdwuazowanego kwasu sulfanilowego z m-toluenodwuaminą, barwiącego włókna pochodzenia roślinnego oraz skórę na kolor brunatny.

Przykład VII. Postępuje się sposobem, opisanym w przykładzie I, używając zamiast podanej w przykładzie I ilości m-fenilenodwuaminy 5,45 części m-aminofenolu. Otrzymuje się 30 części barwnika o wzorze podanym na rysunku, w którym B oznacza resztę barwnika monoazowego, otrzymanego przez sprzęganie zdwuazowanego kwasu sulfanilowego z m-aminofenolem, barwiącego włókna pochodzenia roślinnego oraz skórę na kolor brunatny.

Przykład VIII. Postępuje się sposobem, opisanym w przykładzie III, używając do sprzęgania zamiast kwasu 1-amino-8-naftolo-3,6-dwusulfonowego 10 części kwasu 1-amino-8-naftolo-4-sulfonowego, rozpuszczonych w 100 częściach wody z dodatkiem 1,5 części węgla sodowego. Otrzymuje się 40 części barwnika o wzorze podanym na rysunku, w którym B oznacza resztę barwnika monoazowego, otrzymanego przez sprzęganie zdwuazowanej p-nitroaniliny z kwasem 1-amino-8-naftolo-4-

sulfonowym, barwiącego włókna pochodzenia roślinnego oraz skórę na kolor błękitny.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania nowych poliazowych barwników pochodnych stilbenu o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku, w którym B oznacza resztę barwnika monoazowego, ewentualnie metalizowanego lub resztę barwnika disazowego, **znamienny tym**, że kwas 4,4'-dwuaminostilbenu-2,2'-dwusulfonowy tetrazuje się i sprzęga z barwnikiem monoazowym, ewentualnie metalizowanym lub z barwnikiem disazowym, posiadającym zdolność sprzęgania.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako barwnik monoazowy stosuje się barwnik, otrzymany przez sprzęganie zdwuazowanej aminy aromatycznej z m-fenilenodwuaminą lub jej pochodną, rezorcyną, m-aminofenolem albo kwasem aminonaftolosulfonowym.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako metalizowany barwnik monoazowy, stosuje się barwnik otrzymany przez sprzęganie zdwuazowanej aminy aromatycznej z m-fenilenodwuaminą lub jej pochodną, rezorcyną albo m-aminofenolem oraz następne metalizowanie.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako barwnik disazowy stosuje się barwnik otrzymany przez sprzęganie zdwuazowanego barwnika monoazowego z m-fenilenodwuaminą lub jej pochodną, rezorcyną, m-aminofenolem albo kwasem aminonaftolosulfonowym.

