



Patent dodatkowy
do patentu, nr _____

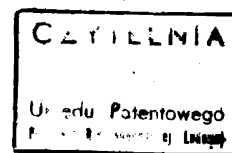
Zgłoszono: 84 01 31 (P. 245987)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 85 08 13

Opis patentowy opublikowano: 1987 04 30

Int. Cl.⁴ C09B 33/00



Twórcy wynalazku: Janusz Osiński, Wiesław Cieślak

Uprawniony z patentu: Pabianickie Zakłady Farmaceutyczne „Polfa”,
Pabianice (Polska)

Sposób wytwarzania barwników trisazowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania barwników trisazowych przeznaczonych do barwienia skóry na kolory czarne.

Celem wynalazku jest otrzymywanie nowych nie zawierających benzydyny barwników trisazowych o układzie budowy cząsteczki zgodnie z wzorem 1, w którym X_1 oznacza wodór, chlor, grupę metylową, sulfonamidową a także grupę azofenyłową lub aminofenyłową, X_2 oznacza wodór, grupę metylową lub sulfonową, X_3 oznacza wodór lub grupę metylową, a X_4 oznacza wodór lub grupę nitrową w przypadku gdy X_3 oznacza wodór.

Dotychczas znane, najbardziej wartościowe barwniki przeznaczone do barwienia skór chromowych na kolory czarne, należą do grupy związków benzydynowych. Znane są także inne barwniki wieloazowe nie zawierające benzydyny przeznaczone do barwienia skóry na kolory czarne. W barwnikach tych odpowiednio długi łańcuch podwójnych wiązań sprzężonych charakterystyczny dla związków wieloazowych w kolorach czarnych uzyskuje się w wyniku sprzęgania składników czynnych, biernoczynnych i biernych, takich jak anilina, p-toluidyna, 4-chloroanilina, kwas 1-amino-8-naftolo-3,6-dwusulfonowy i -4,6-dwusulfonowy, 4-nitroanilina, 4-aminoacetanilid, m-fenilenodwuamina lub kwas m-fenilenodwuaminosulfonowy oraz 1-naftyloamina, kwas 1-naftyloamino-6- lub -7-sulfonowy albo techniczna mieszanina tych kwasów. Przykładem barwników o takim składzie jest opisany

2

w patencie francuskim nr 245557 i patencie angielskim nr 84390 barwnik zawierający kwas 1-amino-8-naftolo-3,6-dwusulfonowy sprzęgnięty dwukrotnie z 4-nitroaniliną i po redukcji grupy nitrowej uzyskana dwuamina jest dwuazowana i sprzęgnięta z m-fenilenodwuaminą. Barwnik powyższy zabarwia skórę na kolor czarny z odcieniem zielonym. Innym przykładem barwnika o takim samym schemacie budowy jest związek podany w Colour Index (third ed. 1971) pod numerem 35260. Synteza tego barwnika podobnie jak barwnika powyżej opisanego polega na dwukrotnym sprzęganiu zdwuazowanej 4-nitroaniliny z kwasem 1-amino-8-naftolo-3,6-dwusulfonowym, redukcji grup nitrowych i po zdwuazowaniu sprzęganiu z dwiema cząsteczkami 2,4-dwuaminotoluenem. Barwnik ten barwi skórę na kolor czarny.

Przykładem barwnika tetrakisazowego przeznaczonego do barwienia skór chromowych jest barwnik o wzorze ogólnym 2 opisany w patencie polskim nr 84580, w którym Ar oznacza aromatyczną resztę fenyłową lub naftylenową, X_5 i X_6 oznaczają grupy sulfonowe lub atomy wodoru i mogą być takie same lub różne, X_7 oznacza grupę sulfonową, metylową lub atom wodoru, Z oznacza grupę arylosulfonową. Synteza tego barwnika polega na dwuazowaniu związku aminodisazowego o wzorze ogólnym 3, w którym X_5 ma wyżej podane znaczenie i sprzęganiu z 1-naftyloaminą lub jej kwasem sulfonowym oraz następnym dwuazowa-

niu powstałego produktu i sprzęganiu z m-fenylenodwuaminą lub jej pochodną. Utworzony barwnik tetrakisazowy poddaje się acylowaniu arylosulfochlorkiem. Barwniki otrzymane sposobem według powyższego wynalazku nadają się do barwienia różnych rodzajów skór chromowych na kolory czarne.

Obecnie stwierdzono, że również wartościowe barwniki do barwienia skór chromowych na kolory czarne można otrzymać w wyniku dwuazowania znanego związku aminodisazowego o wzorze ogólnym 4, w którym X_1 ma wyżej podane znaczenia i sprzęgania z m-fenilenodwuaminą lub jej pochodną. Utworzony barwnik trisazowy bez wydzielania poddaje się acylowaniu arylosulfochlorkiem w temperaturze 60–90°, przy pH = 8,0–9,5 po czym gotowy barwnik wydziela się, odsącza i suszy.

Wyjściowy związek aminodisazowy o wzorze ogólnym 4 otrzymuje się znanymi metodami przez sprzęganie zdwuazowanej 4-nitroaniliny lub 4-aminoacetanilidu z kwasem 1-amino-8-naftolo-3,6-dwusulfonowym w środowisku kwaśnym, a następnie sprzęganie zdwuazowanej aryloaminy lub aryloaminosulfonoamidu albo aminoazobenzenu z przejściowym związkiem monoazowym w środowisku zasadowym. W otrzymanym barwniku disazowym redukuje się grupę nitrową działaniem siarczku sodowego lub hydrolizuje się grupę acetyloaminową, korzystnie w środowisku kwaśnym. Otrzymany związek aminodisazowy o wzorze ogólnym 4, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia dwuazuje się tzw. sposobem odróconym. Roztwór barwnika zmieszany z nadmiarem azotynu sodowego dolewa się powoli do mieszaniny kwasu solnego z lodem. Reakcję prowadzi się w temperaturze 273–283°K. Następny proces sprzęgania utworzonego dwuazozwiązku z m-fenilenodwuaminą prowadzi się w środowisku słabo kwaśnym przy pH = 5,5–6,5 w temperaturze 278–288°K przez powolne dolewanie wodnego roztworu m-fenylenodwuaminy. Utworzony związek trisazowy w postaci roztworu poddaje się następnie działaniu środka acylującego w celu podstawienia atomów wodoru w wolnych grupach aminowych składnika końcowego.

W wyniku tego zabiegu uzyskuje się polepszenie odporności gotowego barwnika na światło i pogłębienie barwy. Reakcję acylowania prowadzi się w zakresie temperatur 333–363°K stosując 1,7–2,0 moli środka acylującego na 1 mol utworzonego barwnika. Utrzymywanie zasadowego środowiska reakcji prowadzi się przez dodawanie węgla sodowego. Gotowy barwnik trisazowy wydziela się przez wysolenie i podkwaszenie, następnie sączy się suszy i miele. Otrzymuje się zwykle czarny lub szaroczarny proszek dobrze rozpuszczalny w wodzie.

Roztwory wodne barwnika posiadają dobre odporności na kwasy organiczne i mineralne, alkalia i twardą wodę. Barwniki otrzymywane sposobem według wynalazku nadają się do barwienia różnych rodzajów skór chromowych na kolory czarne. Wybarwienia na skórkach wykazują bardzo dobre

odporności na wodę oraz dobre na pranie, pot alkaliczny i tarcie.

Poniżej podane przykłady, które bliżej objaśniają sposób według wynalazku nie ograniczają jego zakresu. W poniższych przykładach części wagowe oznaczają gramy, a części objętościowe centymetry sześciennie.

Przykład I. Roztwór wodny zawierający w 1000 częściach objętościowych wody 57,2 części wagowe barwnika aminodisazowego otrzymanego w znany sposób przez kolejne sprzęganie zdwuazowanych 4-nitroaniliny i aniliny z kwasem 1-amino-8-naftolo-3,6-dwusulfonowym i redukcją siarczkiem sodowym w temperaturze 323–333°K, miesza się z 10,8 częściami wagowymi azotynu sodowego w postaci 30% roztworu wodnego i wkrapla powoli do mieszaniny 63 części wagowych kwasu solnego 30% i lodu. Temperatura dwuazowania 273–283°K. Do otrzymanej zawiesiny dwuazozwiązku dolewa się powoli roztwór 12 części wagowych węglanu sodowego rozpuszczonego w 100 częściach objętościowych wody do uzyskania pH = 5,5–5,9.

Do zubożonej zawiesiny dwuazozwiązku wkrapla się roztwór 9,8 części wagowych m-fenylonodwuaminy w 150 częściach objętościowych wody. Temperatura sprzęgania 283–288°K, pH = 6,0–6,5. Po zakończeniu sprzęgania roztwór barwnika podgrzewa się do 348°K, dodaje 45 części wagowych węglanu sodowego, wkrapla 32 części wagowe benzenosulfochlorku i miesza przez 5 godzin do zakończenia acylowania. Utworzony barwnik wydziela się dodatkiem chloru sodowego w ilości 20% w stosunku do aktualnej objętości roztworu, miesza się do ochłodzenia do temperatury 303–313°K, odsącza i odciska.

Po wysuszeniu i zmieleniu otrzymuje się 130 części wagowych czarnego proszku barwiącego skórę chromową na kolor czarny z odcieniem niebieskim. Podobny odcień na skórkach posiada analogiczny barwnik, do otrzymania którego użyto 35 części wagowych p-toluenosulfochlorku zamiast 32 części wagowych benzenosulfochlorku.

Przykład II. Roztwór wodny zawierający w 1000 częściach objętościowych wody 55,6 części wagowych barwnika aminodisazowego otrzymanego w znany sposób przez kolejne sprzęganie zdwuazowanych 4-aminoacetanilidu i p-toluidyny z kwasem 1-amino-8-naftolo-3,6-dwusulfonowym poddanego hydrolizie działaniem wrzącego roztworu zawierającego 49 części wagowych kwasu solnego 30%, poddaje się dwuazowaniu, a następnie sprzęganiu i acylowaniu z takimi samymi ilościami składników jak w przykładzie I. Gotowy barwnik otrzymany po wysuszeniu i zmieleniu w ilości 135 części wagowych jest czarnym proszkiem barwiącym skóry na kolor czarny o niebieskim odcieniu.

Barwnik barwiący skóry chromowe na kolor głębokich czerni uzyskuje się gdy do analogicznego barwnika w reakcji acylowania użyje się 40 części wagowych m-nitrobenzenosulfochlorku zamiast 32 części wagowych benzenosulfochlorku.

Przykład III. Roztwór wodny zawierający w 1000 częściach objętościowych wody 54,2 części wagowe barwnika aminodisazowego otrzymanego przez kolejne sprzęganie zdwuazowanych 4-nitro-

aniliny i aniliny z kwasem 1-amino-8-naftolo-3,6-dwusulfonowym redukuje się i dwuazuje w sposób opisany w przykładzie I. Powstały dwuazozwiązek sprzęga się z roztworem zawierającym 11 części wagowych 2,4-dwuaminotoluenu rozpuszczonego w 200 częściach objętościowych wody. Otrzymany barwnik trisazowy poddaje się następnie reakcji acylowania i dalszym przemianom w sposób opisany w przykładzie I.

Otrzymuje się 135 części wagowych czarnego proszku dobrze rozpuszczalnego w wodzie barwiącego skóry chromowe na kolor głębokich czerni.

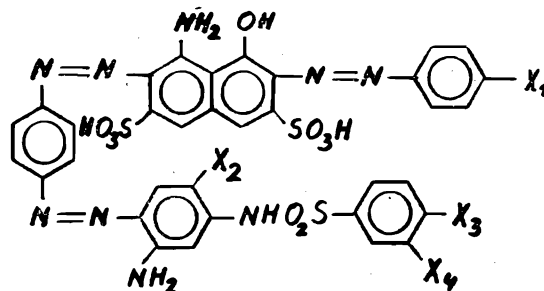
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych barwników trisazowych o wzorze ogólnym 1, w którym X_1 ozna-

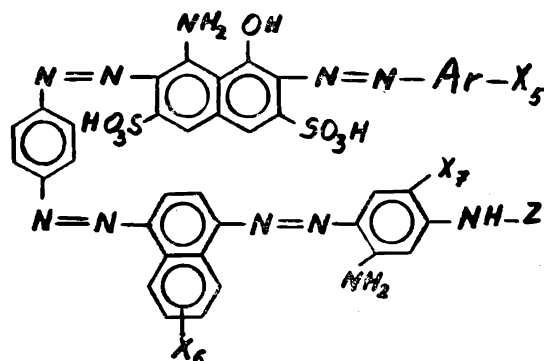
cza wodór, chlor, grupę metylową lub sulfonoamidową a także grupę azofenylową lub aminofenylową, X_2 oznacza wodór, grupę metylową lub sulfonową, X_3 oznacza wodór lub grupę metylową, a X_4 oznacza wodór lub grupę nitrową w przypadku gdy X_3 oznacza wodór, **znamienny tym**, że barwnik aminodisazowy o wzorze 4 w którym X_1 posiada wyżej podane znaczenie poddaje się dwuazowaniu i otrzymany dwuazozwiązek sprzęga się z m-fenylodwuaminą lub jej pochodną, otrzymując barwnik trisazowy, który poddaje się acylowaniu arylosulfochlorkiem gotowy barwnik wydziela się z roztworu przez wysolenie i podkwaszenie.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do procesu acylowania stosuje się 1,7 do 2,0 mola arylosulfochlorku na 1 mol wytwarzanego barwnika i reakcję prowadzi się przy temperaturze 333—363°K i pH od 8,0 do 9,5.

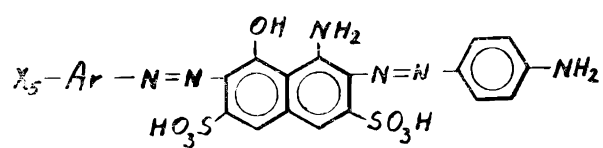
WZÓR 1



WZÓR 2



wzór 3



wzór 4

