

Opublikowano dnia 28 września 1962 r.



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 46022

Kl. 22 ^{a₁ 1/34} ~~3/02~~

Zakłady Przemysłu Barwników „Boruta” *)

Zgierz, Polska

Sposób wytwarzania barwnika zawierającego układ aminosulfoaryloiminosulfoaminoantrachinonowy

Patent trwa od dnia 9 grudnia 1960 r.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania barwnika zawierającego układ aminosulfoaryloiminosulfoaminoantrachinonowy.

Jest rzeczą znaną wytwarzanie barwników zawierających układ sulfoaryloiminosulfoaminoantrachinonowy przez kondensację kwasu 1-amino-4-bromoantrachinono-2-sulfonowego z monoaminami aromatycznymi i następnie sulfonowanie w pierścieniu benzenowym (niemiecki opis patentowy Nr 632376).

Przewodnią myślą wynalazku jest wytwarzanie barwnika zawierającego układ aminosulfoaryloiminosulfoaminoantrachinonowy przez

kondensację składników zawierających już w pierścieniu benzenowym grupę sulfonową.

Sposób według wynalazku polega na tym, że kwas 1-amino-4-bromoantrachinono 2,5 albo 2,6 albo 2,7 albo 2,8-dwusulfonowy (w skrócie kwas bromoaminowy) kondensuje się z kwasem m- lub p-dwuaminobenzenosulfonowym lub jego pochodną, przy czym reakcja przebiega według wzoru I. We wzorze tym X oznacza H lub SO_3H , a Y — grupę — Cl, — Br, — OCH_3 — CH_3 lub inne podstawniki za wyjątkiem grup OH i NH_2 , np. kwas m-fenilenodwuamino-4-sulfonowy, kwas p-fenilenodwuamino-5-sulfonowy lub kwas m-tolilenodwuamino-5-sulfonowy.

Reakcję kondensacji przeprowadza się w środowisku alkoholowo-wodnym o zawartości do 90% alkoholu. Jako alkohole stosuje się alkohole zawierające 1—5 atomów węgla w cząsteczce w obecności nitropochodnych sulfokwa-

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są mgr inż. Wacław Anders, mgr inż. Tadeusz Cisło, doc. mgr inż. Stanisław Galinowski i mgr Stanisław Światły.

sów aromatycznych, stosowanych jako katalizatory. Po ukończeniu procesu kondensacji, z mieszaniny reakcyjnej oddestylowuje się alkohol, po czym alkaliczuje się ją, wysala, a wydzielony barwnik suszy. Reakcję kondensacji prowadzi się również w obecności miedzi lub jej związków, które stosuje się poza wyżej wymienionymi katalizatorami.

Zamiast kwasu dwuaminobenzenosulfonowego według wynalazku można stosować pochodne tego kwasu, w których jeden wodór jednej z grup aminowych jest podstawiony grupą acylową, np. $-\text{COCH}_3$, COCOOH lub $-\text{COC}_6\text{H}_5$, nie zawierające jednak grup $-\text{OH}$ i NH_2 , przy czym reakcja przebiega według wzoru II, w którym Z oznacza grupę acylową.

Po kondensacji grupę acylową zmydla się znanymi metodami. Jako acylowe pochodne kwasu dwuaminobenzenosulfonowego stosuje się np. kwas 1-acetyloamino-3-aminobenzeno-4-sulfonowy, kwas 1-acetyloamino-4-aminobenzeno-2-sulfonowy lub 1-oksolyloamino-4-aminobenzeno-3-sulfonowy.

Kwas dwuaminobenzenosulfonowy można również według wynalazku zastąpić kwasem m- lub p-nitroanilinosulfonowym, przy czym reakcja przebiega według wzoru III. Po procesie kondensacji grupę nitrową redukuje się znanymi sposobami. Jako kwas nitroanilinosulfonowy stosuje się np. kwas m-nitroanilino-4-sulfonowy lub p-nitroanilino-2-sulfonowy.

Barwniki wytwarzane sposobem według wynalazku nadają się do barwienia włókien pochodzenia zwierzęcego i syntetycznego, a poza tym mogą być poddawane dalszej kondensacji na przykład z chłorkiem cyjanuru, fosgenem, chlorohydryną, kwasem chlorooctowym, dwu- lub tróchloropirymidyną, w celu wytwarzania barwników reaktywnych, bezpośrednich i kwasowych, o cennych właściwościach.

Przykład I. 0,1 mola kwasu bromoaminowego rozpuszcza się w 300 ml wody, a następnie dodaje 0,2 mola kwasu m-nitrobenzenosulfonowego, jako katalizatora, 0,4 mola kwasu metafenylenodwuamino-4-sulfonowego, 0,025 mola siarczanu miedziowego, 0,4 mola węglanu sodowego oraz 300 ml n-butanolu, po czym mieszaninę ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną do wrzenia w ciągu 4 godzin i wreszcie oddestylowuje alkohol butylowy. Po ochłodzeniu mieszaninę sączy się. Do przesączu dodaje się 0,85 mola ługu sodowego, a zalkalizowany roztwór wysala się solą kuchenną, przy czym wydziela się barwnik, który odsącza się i suszy. Otrzymuje się barwnik niebieski według wzoru

IV, z wydajnością 83% wydajności teoretycznej.

Przykład II. 0,1 mola kwasu bromoaminowego rozpuszcza się w 550 ml wody, a następnie dodaje 0,2 mola m-nitrobenzenosulfonowego, jako katalizatora, 0,025 mola siarczanu miedziowego, 0,4 mola węglanu sodowego, 0,4 mola kwasu acetylo-p-fenylenodwuamino-3-sulfonowego oraz 50 ml metanolu, po czym mieszaninę ogrzewa się do wrzenia w ciągu 4 godzin pod chłodnicą zwrotną i przerabia się dalej według przykładu I. Wydzielony barwnik rozpuszcza się w 500 ml wody, po czym poddaje się go zmydleniu przez ogrzewanie z 0,8 mola kwasu siarkowego w temperaturze 80°C. Po zmydleniu barwnik odsącza się i suszy. Otrzymuje się barwnik niebieski według wzoru V, z wydajnością 78% wydajności teoretycznej.

Przykład III. 0,1 mola kwasu bromoaminowego rozpuszcza się w 300 ml wody, a następnie dodaje 0,4 mola kwasu p-nitroanilino-sulfonowego, 0,025 mola siarczanu miedziowego oraz 300 ml izobutyloвого, po czym przerabia się dalej według przykładu I, a grupę nitrową w wydzielonym barwniku redukuje żelazem metodą Béchamp'a. Otrzymuje się barwnik niebieski według wzoru V, z wydajnością 74% wydajności teoretycznej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania barwnika zawierającego układ aminosulfoaryloiminosulfoaminoantrachinonowy, znamienny tym, że kwas 1-amino-4-bromoantrachinono-2-sulfonowy lub 1-amino-4-bromoantrachinono-2,5 albo 2,6, albo 2,7, albo 2,8-dwusulfonowy kondensuje się w środowisku alkoholowym w obecności nitropochodnej sulfokwasu aromatycznego, jako katalizatora, w temperaturze wrzenia z kwasem m- lub p-dwuaminobenzenosulfonowym albo jego pochodną nie zawierającą jednak grup $-\text{OH}$ i (lub) $-\text{NH}_2$, po czym oddestylowuje się alkohol, a po zalkalizowaniu wysala i wydzielony barwnik suszy, przy czym reakcja przebiega według wzoru I.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako pochodną kwasu dwuaminobenzenosulfonowego stosuje się jego pochodne, w których jeden wodór jednej z grup aminowych jest podstawiony grupą acylową, a w otrzymanym produkcie grupę acylową zmydla się znanymi metodami, przy czym reakcja przebiega według wzoru II.

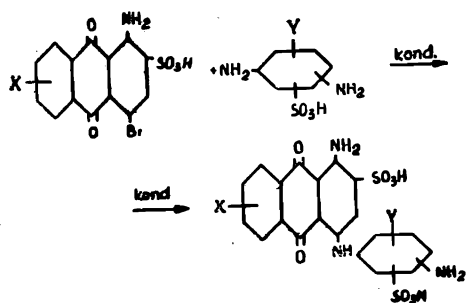
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako pochodną kwasu dwuaminobenzeno-sulfonowego stosuje się kwas m- lub p-nitroanilinosulfonowy, ewentualnie bez dodatku nitropochodnej sulfokwasu aromatycznego, a w otrzymanym produkcie grupę nitrową redukuje się w znany sposób do grupy aminowej, przy czym reakcja przebiega według wzoru III.

py aminowej, przy czym reakcja przebiega według wzoru III.

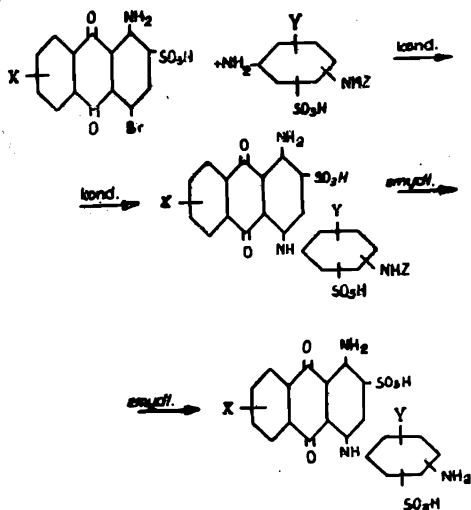
Zakłady Przemysłu Barwników
„Boruta”

Zastępca: mgr inż. Aleksander Samujłło
rzecznik patentowy

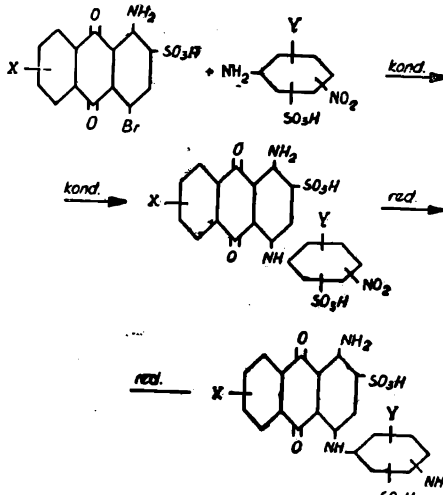
WZÓR I



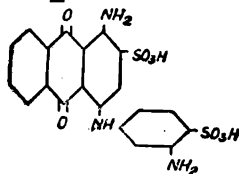
WZÓR II



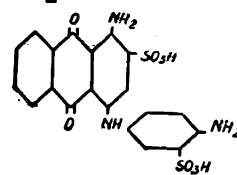
WZÓR III



WZÓR IV



WZÓR V



WZÓR VI

