

URZĄD PATENTOWY



0096 59/00

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 1852.

Kl. 22 ^{a, 39/00}

Durand & Huguenin A. - G.
(Bazylea, Szwajcaria).

Sposób wytwarzania nowych barwników zaprawowych.

Zgłoszono 12 maja 1923 r.
Udzielono 6 kwietnia 1925 r.
Pierwszeństwo: 20 maja 1922 r. (Niemcy).

W niemieckim patencie Nr 119863 są opisane barwniki zaprawowe, powstające przez kondensację kwasów aminooksykarbonowych szeregu benzolowego i naftalino-
wego z chinonami (benzochinonem, chloranilem, β -naftochinonem). Sądząc z podanych stosunków ilościowych tworzą się ciała jednoanilidowe, przez kondensację jednej cząsteczki kwasu aminooksykarbonowego z jedną cząsteczką chinonu. Te substancje barwnikowe barwią zaprawione chromem włókna na brązowe odcienie, ale nie mają wielkiego technicznego znaczenia.

Obecnie uczyniono zdumiewające spostrzeżenie, że tego rodzaju produkty kondensacji, jakie powstają przez reakcję dwóch cząsteczek kwasu aminooksykarbonowego z jedną cząsteczką chloranilu przez

traktowanie stężonym kwasem siarkowym w wyższej temperaturze, przechodzą w nowe wysokowartościowe substancje barwnikowe, które różnią się wyraźnie od ciał dwuanilidowych, służących jako materiał wyjściowy, jak również od substancji barwnikowych, otrzymywanych podług wspomnianego niemieckiego patentu. Gdy bezpośredni produkt kondensacji kwasu aminooksykarbonowego z chloranilem zabarwia chromowane włókna na brązowy mało ciekawy odcień, to nowy barwnik, powstający z poprzednio wspomnianego przez traktowanie stężonym kwasem siarkowym na ciepło, daje ciemne fioletowo-niebieskie zabarwienia. Wprowadzenie grup nitrowych do tych nowych substancji

barwnikowych powoduje wzmocnienie siły barwienia.

Nowe produkty powinny znaleźć zastosowanie w druku perkalików i w farbiarstwie.

Nowa reakcja nie może być uważana jako właściwa dla całej klasy ciał, a ogranicza się do oddzielnych wypadków.

Przemiana dwuanilido-dwuchlorochinonów na nowe ciała nie może być porównana ze sposobem, opisanym w niemieckim patencie 253091 albo w jego dodatkowych. Ponieważ tam ogrzewa się dwuanilido-albo dwunaftylaminobenzochinony same albo w wysoko-wrzących rozpuszczalnikach, przyczem otrzymuje się ciała, które przed użyciem ich, jako barwników, trzeba sulfonować. Niniejszym sposobem otrzymuje się przy niższej temperaturze rozpuszczalne w wodzie w postaci soli alkalicznych zaprawowe barwniki. Sposób niniejszy ogranicza się do ciał, które dają się wyprowadzić z jednej strony z chlorowanego benzochinonu, a z drugiej strony z *p*-aminosalicylowego kwasu i z ich analogów i pochodnych.

Kondensacja kwasu aminooksykarbonowego z chloranilem odbywa się w bardzo prosty sposób przez zawieszenie w wodzie przy ogrzewaniu w obecności octanu sodowego, jako środka wiążącego kwas. Naprzykład *p*-aminosalicylowy kwas z chloranilem kondensuje się, jak następuje:

W jednym litrze wody zostaje zawieszone 49 g chloranilu (poprzednio nieco zwilżonego alkoholem) i 65 g kwasu *p*-aminosalicylowego i prócz tego dodane 55 g krystalicznego octanu sodowego. Całość przy poruszaniu ogrzewa się do wrzenia

w przeciągu 4—5 godzin. Dodaje się następnie 25—30 cm³ stężonego kwasu solnego i sączy na gorąco, a następnie przemycza 10% -ym kwasem solnym przy 40—50°C. Wkońcu myje się wodą, prasuje i suszy. Wydajność wynosi 85—88 g.

Zamiast kwasu *p*-aminosalicylowego może być z tym samym wynikiem użyty kwas *p*-amino-*o*-krezotynowy, kwas nitroaminosalicylowy $OH : COOH : NO_2 : NH_2 = 1 : 2 : 6 : 4$. Sposób ten bliżej wyjaśnia następujące przykłady.

Przykład I. 20 g produktu kondensacyjnego z kwasu *p*-aminosalicylowego i chloranilu rozpuszcza się w 200 g stężonego 98% -go kwasu siarkowego. Roztwór ten ogrzewa się w przeciągu 3—4 godzin do 100—105° C. Barwa roztworu z początku niebiesko-fioletowa staje się stopniowo czysto niebieska. Próbką przy rozcieńczeniu wodą powinna dać fioletowy kłaczkowaty osad, który po odfiltrowaniu daje z roztworem sody czerwono-fioletowy roztwór, a przy nadmiarze sody — czysto niebieski roztwór.

Po ukończeniu reakcji produkt ochładza się i zlewa do jednego litra wody z lodem, następnie odsącza się, prasuje, miesza z wodą i zobojętnia pozostałe resztki kwasowe, jeszcze raz sączy, prasuje i suszy. Barwnik daje w druku na bawełnie z zaprawą chromową fioletowo niebieskie odcienie trwałe, na wełnie chromowanej również fioletowo-niebieskie tony.

Następujące zestawienie wyjaśnia różnice pomiędzy służącym, jako produkt wyjściowy, dwuanilidochinonem i nowym z niego wytworzonym barwnikiem.

	Dwuanilidochinon (produkt przed traktowaniem stęż. kwasem siarkowym)	Nowy barwnik (produkt po traktowaniu kwasem siarkowym)
Barwa roztworu w stężon. H_2SO_4	niebiesko-fioletowa	czysto-fioletowa
Przy rozcieńczeniu H_2O	brązowy osad	fioletowy osad

	Dwuaniłidochinon (produkt przed traktowaniem stęż. kwasem siarkowym)	Nowy barwnik (produkt po traktowaniu kwasem siarkowym)
Barwa roztworu w 10%-ym Na_2SO_3	brązowo żółta	fuksynowo-czerwona, z nadmianem sody — zielonkawo niebieska
Barwa roztworu w $NaOH$ 36° Bé	fuksynowo czerwona, przy rozcieńczeniu brązowa	fioletowa, przy rozcieńczeniu zielonkawo-niebieska
Barwa na zaprawionych chromem włóknach	brązowa	niebieskawo-fioletowa

Przykład II. Z zupełnie podobnym wynikiem może być zastosowane ciało dwuaniłidowe z dwóch cząsteczek kwasu *p*-amino-*o*-krezotynowego i jednej cząsteczki chloranilu.

Wytworzony w ten sposób barwnik daje bardziej niebieskie odcienie, niż w przykładzie I.

	Produkty z kwasu <i>p</i> -amino- <i>o</i> -krezotynowego i chloranilu przed traktowaniem kwasem siarkowym	Produkt po traktowaniu kwasem siarkowym stężonym
Barwa roztworu w stężonym H_2SO_4 Przy rozwodnieniu	niebiesko-czarna brązowy osad	zielona niebieski osad
Barwa roztworu w 10%-ej sodzie	czerwono-brązowa	czerwona później niebieska
Barwa w roztworze $NaOH$ 36° Bé	czerwono-fioletowa	fioletowa, przy rozcieńczeniu — niebieska
Barwa na zaprawionych chromem włóknach	brązowa	niebieska

Zamiast chinono-dwuaniłidu z kwasu *p*-amino-salicylowego może być zastosowane analogiczne ciało z kwasu nitroaminosalicylowego $OH : COOH : NO_2 : NH_2$ — 1 : 2 : 6 : 4. Wytworzony w tym wypadku barwnik daje w stosunku do barwnika z przykładu I głębsze odcienie. Ciekawym jest, że to samo albo bardzo podobne ciało otrzymuje się, gdy substancję wyj-

ściową dla przykładu I (produkt kondensacyjny z dwóch cząsteczek kwasu aminosalicylowego z jedną cząsteczką chloranilu) rozpuścić w stężonym kwasie siarkowym i nitrować przy niższej temperaturze. Tutaj przebiega proces pod wpływem zgęszczonego kwasu siarkowego przy niższej temperaturze, jak bez nitrowania, wskutek czego przez jednoczesne nitrowanie i konden-

sację nowy barwnik otrzymuje się w bardzo prosty sposób.

Przykład III. 24 g tego samego produktu wyjściowego, jak w przykładzie I, wprowadza się do 240 g stężonego kwasu siarkowego. Roztwór ten ochładza się do 0° C i następnie wprowadza się doń stopniowo kroplami 42 g mieszaniny kwasów, zawierającej 15% HNO_3 , przyczem temperatura nie powinna przekraczać 10° C. Po dodaniu całej ilości mieszaniny kwa-

sowej, usuwa się kąpiel chłodzącą i dopuszcza się do rozgrzania mieszaniny reakcyjnej do zwykłej temperatury, a następnie doprowadza się ją i utrzymuje w przeciągu dwóch godzin przy 80° C, a w przeciągu następnych dwóch godzin przy 80—90° C. Próbką powinna ostatecznie w rozcieńczonym ługu sodowym dać roztwór o czysto niebieskiej barwie. Następnie produkt ochładza się, wylewa do wody z lodem i obrabia, jak w przykładzie I.

Własności nowego produktu.

Barwa roztworu w stężonym kwasie siarkowym

Przy rozcieńczeniu wodą

Barwa roztworu w $NaOH$ o 36° Bé.

Barwa roztworu w 10% roztworze sody

Barwa na zaprawionych chromem włóknach

W tym przykładzie może być również użyty jako produkt wyjściowy, produkt kondensacji w chloranilu i *p*-amino-*o*-krezotynowego kwasu z przykładu II.

Z zupełnie podobnym wynikiem może być nitrowanie przeprowadzone na samym końcu, to znaczy, że pracę wykonywa się podług przykładu I albo II, a nitruje w roztworze stężonego kwasu siarkowego po kondensacji.

Przykład IV. 24 g tego samego produktu wyjściowego, jak w przykładzie I wprowadza się do 240 g zgęszczonego kwasu siarkowego. Roztwór ogrzewa się w przeciągu 3-ch — 4-ch godzin na 100—105° C, następnie ochładza i, jak w przykładzie III, nitruje 15% mieszaniną kwasową, następnie ogrzewa w przeciągu godziny do 30—40° C, ochładza i przerabia.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych barwników zaprawowych, znamienny tem, że cia-

zielonkawo-niebieska

czerwono-fioletowy osad

fioletowa, przy rozcieńczeniu wodą — niebieska

czerwona, przy nadmiarze sody — niebieska

niebieska w czerwonym odcieniu.

to chinono-dwu-anilidowe z jednej cząsteczki chloranilu i dwóch cząsteczek kwasu *p*-amino-salicylowego albo z ich pochodnych, jak kwas *p*-amino-*o*-krezotynowy, nitro-*p*-amino-salicylowy ogrzewa się w stężonym kwasie siarkowym.

2. Wykonanie sposobu podług zastrz. 1, znamienny tem, że w związku z nitrowaniem ciała chinono-dwu-anilidowego z chloranilu i kwasu *p*-amino-*o*-oksybenzoesowego w stężonym kwasie siarkowym przemiana pod wpływem tego ostatniego zostaje przeprowadzona w niższej temperaturze.

3. Odmiana sposobu podług zastrzeżenia 2, znamienna tem, że się nitrowanie po kondensacji w kwasie siarkowym wykonywa na ostatku.

Durand & Huguenin A.-G.

Zastępca: M. Brokman,

rzecznik patentowy.