



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr ———

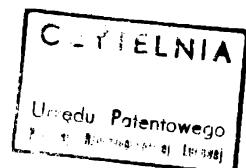
Int. Cl.⁴ C09B 56/04

Zgłoszono: 85 07 16 (P. 254599)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 86 06 17

Opis patentowy opublikowano: 1987 11 30



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

Uprawniony z patentu tymczasowego: Ośrodek Badawczo-Rozwojowy
Przemysłu Barwników „Organika”,
Zgierz (Polska)

Sposób otrzymywania nowych barwników tetrakisazowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nowych barwników tetrakisazowych o ogólnym wzorze 1, w którym A oznacza resztę składnika czynno-biernego typu monoacetylowych lub monooksalilowych pochodnych m-fenyleno- lub m-toluenodwuaminy, a B oznacza resztę składnika biernego pochodnego benzenu, jak np m-fenilenodwuamina i jej pochodne, fenol, rezorcyna lub m-aminofenol, resztę kwasu aminonaftolosulfonowego, aminofenylodwusulfonowego, naftolosulfonowego lub naftolodwusulfonowego albo resztę pirazolonu lub jego pochodnej bądź resztę o wzorze 3. Otrzymywane sposobem według wynalazku nowe barwniki tetrakisazowe barwią włókna pochodzenia roślinnego, poliamid, papier oraz skórę, w zależności od użytych składników biernych, na kolory od czerwonego do granatowego o różnych odcieniach.

Sposobem według wynalazku tetrazuje się kwas 4,4'-dwuaminostilbeno-2,2'-dwusulfonowy i sprzęga otrzymany związek tetrazoniowy z monoacetylową lub monooksalilową pochodną m-fenyleno- lub m-toluenodwuaminy, a uzyskany barwnik o ogólnym wzorze 2, w którym A ma wyżej podane znaczenie, tetrazuje się i sprzęga wytworzony związek tetrazoniowy ze składnikiem biernym pochodnym benzenu, jak m-fenilenodwuamina i jej pochodne, fenol, rezorcyna lub m-aminofenol albo ze składnikiem biernym pochodnym naftalenu — kwasem aminonaftolosulfonowym lub -dwusulfonowym bądź kwasem naftolosulfonowym lub -dwusulfonowym albo z pirazolonem lub jego pochodną albo z produktem rozfrakcjonowywania kwasu karbolowego, uzyskiwanym z przerobu smoły surowej lub z fenolanów z wód ściekowych, zawierającym mieszaninę o-, m- i p-krezoli z domieszką ksylenoli i ewentualnie fenolu, znanym pod nazwą Trójkrezolu. Proces tetrazowania barwnika o wzorze 4 prowadzi się w środowisku po reakcji jego syntezy lub po wydzieleniu tego barwnika.

Za pomocą otrzymywanych sposobem według wynalazku barwników uzyskuje się na włóknach pochodzenia roślinnego, poliamidzie, papierze oraz skórze wybarwienia odznaczające się dobrymi odpornościami na czynniki mokre i na światło. Barwniki te mogą zastępować znane i stosowane dotychczas czerwienie, fiolety i granaty oparte na kancerogennej benzydynie.

Wynalazek ilustrują następujące przykłady, w których części i procenty oznaczają części i procenty wagowe, a stopnie temperatury podano w stopniach Celsjusza:

Przykład I. 18,5 części (0,05 mola) kwasu 4,4'-dwuaminostilbeno-2,2'-dwusulfonowego w postaci soli sodowej rozpuszcza się w 200 częściach objętościowych wody i dodaje do otrzymanego roztworu 50 części lodu, uzyskując w ten sposób temperaturę 2°. Następnie dodaje się 35 części objętościowych 30% kwasu solnego, po czym wypada osad, a temperatura osiąga 8°. W tych warunkach tetrazuje się, dodając stopniowo 25 części objętościowych 4n azotynu sodowego. Temperatura środowiska podnosi się do 14–15°. Nadmiar kwasu azotawego kontroluje się papierkiem jodaskrobiowym, a kwasowość środowiska — papierkiem Kongo. Oddzielnie rozpuszcza się 15 części 3-aminoacetyloaniliny w 300 częściach objętościowych wody w temperaturze 40° i dodaje uzyskany roztwór składnika biernego do otrzymanej opisanym wyżej sposobem zawiesiny tetrazozwiązku kwasu 4,4'-dwuaminostilbeno-2,2'-dwusulfonowego. Temperatura masy reakcyjnej osiąga 20°. Octanem sodu ustala się pH środowiska na 2,5, po upływie 2 godzin dodaje się sody do pH 5, a po upływie następnych 2 godzin podwyższa się pH roztworem sody do 7,5. Nadmiar składnika biernego kontroluje się zdwuazowaną p-nitroaniliną. Po 12 godzinach wydziela się barwnik disazowy przez wysolenie i odsącza.

Pastę barwnika disazowego umieszcza się w 500 częściach objętościowych wody i miesza do uzyskania jednorodnej zawiesiny, po czym dodaje się 40 części objętościowych 30% kwasu solnego i 200 części lodu i tetrazuje za pomocą 25 części objętościowych 4n azotynu sodowego. Reakcję tetrazowania prowadzi się w temperaturze 5°. Przebieg reakcji kontroluje się papierkiem jodaskrobiowym na obecność kwasu azotawego, a papierkiem Kongo na kwasowość. Oddzielnie rozpuszcza się 10,8 części Trójkrezolu w 100 częściach objętościowych wody z dodatkiem 7,5 części ługu sodowego i 20 części sody i chłodzi lodem do temperatury 0–2°. Do tego roztworu dodaje się masę zawierającą tetrazowany barwnik disazowy, kontrolując obecność składnika biernego. Temperatura sprzęgania wynosi 5°. Po 12 godzinach barwnik tetrakisazowy wydziela się przez wysolenie, odsącza i suszy. Otrzymuje się 55 części barwnika, barwiącego włókna pochodzenia roślinnego, poliamid, papier i skórę na kolor czerwony.

Przykład II. Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie I, stosując do pierwszego sprzęgania zamiast 3-aminoacetyloaniliny 18 części 3-aminooksaliloaniliny, a do drugiego sprzęgania — zamiast Trójkrezolu 32 części kwasu 1-amino-8-naftolo-3,6-dwusulfonowego, który rozpuszcza się w 100 częściach objętościowych wody z dodatkiem 35 części sody. Otrzymuje się 80 części barwnika, barwiącego włókna pochodzenia roślinnego, poliamid, papier i skórę na kolor granatowy.

Przykład III. Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie I, stosując do drugiego sprzęgania 9,8 części 3-metylopirazolonu-5, który rozpuszcza się w 100 częściach objętościowych wody z dodatkiem 25 części sody. Otrzymuje się 50 części barwnika, barwiącego włókna pochodzenia roślinnego, poliamid, papier i skórę na kolor czerwony.

Przykład IV. Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie I, stosując do drugiego sprzęgania 17,4 części 1-fenylo-3-metylopirazolonu-5, który rozpuszcza się w temperaturze 50–60° w 100 częściach objętościowych wody z dodatkiem 25 części sody, a następnie chłodzi do temperatury 2°. Otrzymuje się 55 części barwnika, barwiącego włókna pochodzenia roślinnego, poliamid, papier i skórę na kolor czerwony.

Przykład V. Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie IV, stosując do drugiego sprzęgania 10,8 części m-fenylenodwuaminy. Otrzymuje się 40 części barwnika, barwiącego włókna pochodzenia roślinnego, poliamid, papier i skórę na kolor czerwony.

Przykład VI. Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie IV, stosując do drugiego sprzęgania 12,2 części m-toluenodwuaminy. Otrzymuje się 41 części barwnika, barwiącego włókna pochodzenia roślinnego, poliamid, papier i skórę na kolor czerwony.

Przykład VII. Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie IV, stosując do drugiego sprzęgania 11 części rezorcyny. Otrzymuje się 39 części barwnika, barwiącego włókna pochodzenia roślinnego, poliamid, papier i skórę na kolor czerwony.

Przykład VIII. Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie IV, stosując do drugiego sprzęgania 10,9 części m-aminofenolu. Otrzymuje się 40 części barwnika, barwiącego włókna pochodzenia roślinnego, poliamid, papier i skórę na kolor czerwony.

Przykład IX. Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie I, stosując do drugiego sprzęgania 24 części kwasu 2-amino-5-naftolo-7-sulfonowego, który rozpuszcza się w 100 częś-

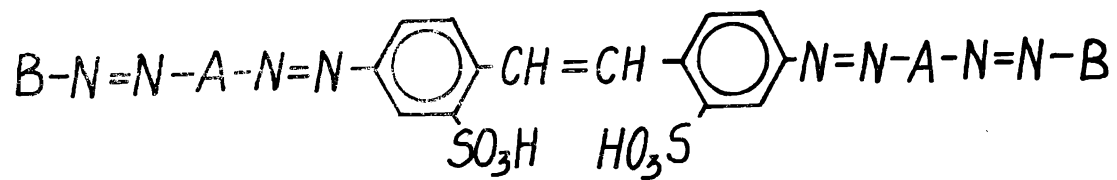
ciach objętościowych wody z dodatkiem 30 części sody. Otrzymuje się 67 części barwnika, barwiącego włókna pochodzenia roślinnego, poliamid, papier i skórę na kolor fioletowy.

Przykład X. Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie IX, stosując do drugiego sprzęgania 22,4 części kwasu 1-naftolo-4-sulfonowego. Otrzymuje się 52 części barwnika, barwiącego włókna pochodzenia roślinnego, poliamid, papier i skórę na kolor fioletowy.

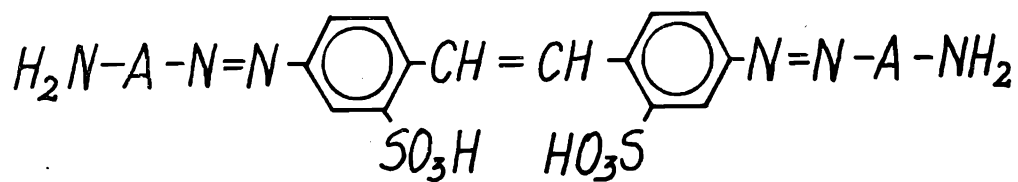
Przykład XI. Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie IX, stosując do drugiego sprzęgania 30,4 części kwasu 2-naftolo-6,8-dwusulfonowego. Otrzymuje się 53 części barwnika, barwiącego włókna pochodzenia roślinnego, poliamid, papier i skórę na kolor granatowy.

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

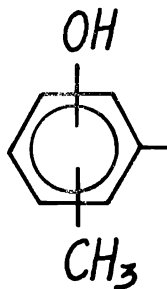
Sposób otrzymywania nowych barwników tetrakisazowych o ogólnym wzorze 1, w którym A oznacza resztę składnika czynno-biernego typu monoacetylowych lub monoooksalilowych pochodnych m-fenyleno- lub m-toluenodwuaminy, a B oznacza resztę składnika biernego pochodnego benzenu, jak np. m-fenylenodwuamina i jej pochodne, fenol, rezorcyna lub m-aminofenol, resztę kwasu aminonaftolosulfonowego, aminonaftolodwusulfonowego, naftolosulfonowego lub naftolodwusulfonowego albo resztę pirazonu lub jego pochodnej bądź resztę o wzorze 3, **znamienny tym**, że kwas 4,4'-dwuaminostilbeno-2,2'-dwusulfonowy tetrazuje się i sprzęga otrzymany związek tetrazoniowy z monoacetylową lub monoooksalilową pochodną m-fenyleno- lub m-toluenodwuaminy, a uzyskany barwnik o ogólnym wzorze 2, w którym A ma wyżej podane znaczenie, tetrazuje się i sprzęga wytworzony związek tetrazoniowy ze składnikiem biernym pochodnym benzenu, jak m-fenylenodwuamina i jej pochodne, fenol, rezorcyna lub m-aminofenol albo ze składnikiem biernym pochodnym naftalenu — kwasem aminonaftolosulfonowym lub -dwusulfonowym bądź kwasem naftolosulfonowym lub -dwusulfonowym albo z pirazonem lub jego pochodną albo z produktem rozfrakcjonowywania kwasu karbolowego, uzyskiwanym z przerobu smoły surowej lub z fenolanów z wód ściekowych, zawierającym mieszaninę o-, m- i p-krezoli z domieszką ksylenoli i ewentualnie fenolu.



wzór 1



wzór 2



wzór 3