



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 07.02.72 (P. 153336)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 15.10.73

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1976

MKP C09b 35/50

Int. Cl.² C04B 35/50

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Waldemar Szymański, Edward Kubicki, Eugeniusz Białkowski, Wiesław Cieślak, Ryszard Sałagacki

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

Sposób wytwarzania barwników tetrakisazowych

1

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

Celem wynalazku jest otrzymanie nowych, nie zawierających benzydyny barwników poliazowych, z klasy tetrakisazowych związków o układzie budowy cząsteczki $S_c \rightarrow S_{b1} \leftarrow D_w \rightarrow S_{bc} \rightarrow S_{b2} \leftarrow A_c$, w którym S_c — oznacza składnik czynny, S_{b1} — składnik bierny zdolny do dwukrotnego sprzęgania, D_w — dwuaminę, S_{bc} — składnik bierno-czynny, S_{b2} — składnik bierny końcowy, A_c — czynnik acylujący. Barwniki objęte zgłoszeniem odpowiadają ogólnemu wzorowi 1, w którym A_r — oznacza aromatyczną resztę fenylenową lub naftylenową, x_1 i x_2 oznaczają grupy sulfonowe lub atomy wodoru i mogą być takie same lub różne, X_s — oznacza grupę sulfonową, metylową lub atom wodoru, Z — oznacza grupę arylosulfonylową.

Okazało się, że związki takie w postaci soli wielosodowych nadają się jako anionowe barwniki do zabarwiania skór chromowych na odcienie głębokich czerni.

Istota wynalazku polega na wytwarzaniu barwników odpowiadających wzorowi ogólnemu 1 przez dwuazowanie znanego barwnika aminodisazowego o wzorze ogólnym 2, w którym poszczególne symbole mają wyżej podane znaczenia i sprzęganie otrzymanego dwuazozwiązku z 1-naftyloaminą lub jej kwasem sulfonowym oraz następnym dwuazo-

2

waniem powstałego produktu. Otrzymany dwuazozwiązek o wzorze ogólnym 3, w którym poszczególne symbole mają wyżej podane znaczenia wysala się i odsąca, lub bez wysalania i odsączania sprzęga z m-fenilenodwuaminą bądź jej pochodną. Utworzony barwnik tetrakisazowy po wydzieleniu z roztworu lub bez wydzielania poddaje się acylowaniu arylosulfochlorkiem w temperaturze 50—90°C przy pH — 7,5—9,5, po czym gotowy barwnik wysala się i odsąca.

Jako aryloaminę stosowaną w charakterze składnika czynnego do otrzymywania barwnika aminodisazowego o wzorze 2, w którym poszczególne symbole mają wyżej podane znaczenia używa się aniliny, 1-naftyloaminy, kwas anilino-3- lub -4-sulfonowy, kwas 1-naftyloamino-4-, -6- lub -7-sulfonowy lub techniczną mieszaninę kwasów 1-naftyloamino-6- i -7-sulfonowych. Jako składnik bierno-czynny oprócz 1-naftyloaminy stosuje się kwas 1-naftyloamino-6- lub -7-sulfonowy bądź techniczną mieszaninę tych kwasów.

Jako końcowy składnik bierny oprócz m-fenilenodwuaminy można stosować m-toluienodwuaminę lub kwas m-fenilenodwuaminosulfonowy. Jako środek acylujący stosuje się arylosulfochlorki np.: benzenosulfochlorki, p-toluenosulfochlorki, m-nitrobenzenosulfochlorki lub p-chlorobenzenosulfochlorki.

Wyjściowy barwnik aminodisazowy o wzorze ogólnym 2, w którym symbole mają wyżej poda-

ne znaczenie otrzymuje się ogólnie znanymi metodami przez sprzęganie zdwuazowanej p-nitroaniliny lub p-aminoacetanilidu z kwasem 1-amino-8-naftolo-3,6-dwusulfonowym w środowisku kwaśnym, a następnie sprzęganie zdwuazowanej aryloaminy lub zdwuazowanego kwasu aryloaminosulfonowego z powstałym przejściowym barwnikiem monoazowym w środowisku zasadowym. W otrzymanym barwniku redukuje się następnie grupę nitrową działaniem siarczku sodowego lub hydrolizuje grupę acetyloaminową przez ogrzewanie w środowisku zasadowym lub kwaśnym. Otrzymany barwnik o wzorze 2, w którym symbole mają wyżej podane znaczenie stosuje się do dalszego przerobu w postaci wydzielonej ze środowiska redukcji bądź hydrolizy lub bezpośrednio, bez wydzielania.

Proces dwuazowania barwnika o wzorze 2, w którym symbole mają wyżej podane znaczenie przeprowadza się według ogólnie znanego sposobu przez dolewanie roztworu azotynu sodowego do zakwaszonego roztworu barwnika.

Reakcję prowadzi się w temperaturze 0–10°C przy intensywnym mieszaniu. Następny proces sprzęgania utworzonego dwuazozwiązku z 1-naftyloaminą lub odpowiednim kwasem 1-naftyloaminosulfonowym prowadzi się w środowisku słabo kwaśnym przy temperaturze 0°–10°C. Utworzony przejściowy barwnik aminotrisazowy poddaje się następnemu dwuazowaniu, działaniem azotynu sodowego w obecności kwasu mineralnego prowadząc reakcję w zakresie temperatur 0°–15°C. W celu oddzielenia otrzymanego dwuazozwiązku od nadmiaru kwasu azotowego i innych niepożądanych domieszek, korzystne jest wydzielić dwuazozwiązek przez wysolenie i odsączenie, po czym ponownie rozbełtany w wodzie produkt sprzęga się ze składnikiem biernym końcowym jak m-fenylenodwuamina, m-toluienodwuamina lub kwasem m-fenylenodwuaminosulfonowym.

Reakcję sprzęgania prowadzi się w środowisku obojętnym lub słabo kwaśnym w temperaturze 5°–15°C. Jeśli nie przeprowadza się wydzielania dwuazozwiązku i sprzęga się go bezpośrednio po dwuazowaniu, konieczne jest oddzielenie powstałych ubocznych produktów od roztworu otrzymanego barwnika tetrakisazowego przez ich odsączenie. Roztwór barwnika tetrakisazowego poddaje się następnie działaniu odpowiedniego środka acylującego w celu zablokowania wolnej grupy aminowej składnika biernego końcowego. Uzyskuje się przez to polepszenie odporności gotowego barwnika na działanie kwasów. Reakcję acylowania prowadzi się w zakresie temperatur 50°–90°C korzystnie przy 75°C, stosując wymienione środki acylujące w ilościach molowych od 0,8 do 1,5 mola na 1 mol wytwarzanego barwnika. Buforowanie środowiska reakcji prowadzi się dolewając roztwór dowolnego związku reagującego z kwasami, korzystnie węgla sodowego. Gotowy barwnik otrzymany po wysoleniu, odsączeniu, wysuszeniu i zmieleniu jest zwykle czarnym lub szaro-czarnym proszkiem, dobrze rozpuszczalnym w wodzie.

Roztwory wodne barwnika oznaczają się dobrą odpornością na kwasy mineralne i organiczne, al-

kalia, formalinę i twardą wodę. Barwniki otrzymane sposobem według wynalazku nadają się do barwienia skór chromowych, takich jak boksy ciejące, welury ciejące i bydlące oraz skóry rękawiczkowe na kolory czarne. Wybarwienia na skórach wykazują wysokie odporności użytkowe.

W poniższych przykładach części wagowe oznaczają gramy, a części objętościowe centymetry sześciennie.

Przykład I. Roztwór wodny zawierający w 150 częściach objętościowych wody 62,3 części wagowych barwnika aminodisazowego utworzonego w znany sposób przez kolejne sprzęganie zdwuazowanych: p-nitroaniliny i kwasu metanilowego z kwasem 1-amino-8-naftolo-3,6-dwusulfonowym, poddanego następnie redukcji siarczkiem sodowym w temp. 40–50°C, zakwasza się przy mieszanii 40 części wagowych kwasu solnego 30%-owego, oziębia lodem do 5°C i wkrapla 7 części wagowych azotynu sodowego w postaci roztworu wodnego 30%-owego. Do otrzymanego dwuazozwiązku dolewa się następnie 12,2 części wagowych 1-naftyloaminy w postaci emulsji lub jako roztwór chlorowodoru. Temperatura sprzęgania 5–10°C, odczyn kwaśny.

Produkt sprzęgania poddaje się następnemu dwuazowaniu dodając kolejno 11,5 części wagowych kwasu solnego 30%-owego i 7 części wagowych azotynu sodowego w postaci roztworu wodnego 30%-owego. Temperatura reakcji dwuazowania 5–10°C. Z otrzymanego roztworu wydziela się dwuazozwiązek przez wysolenie dodatkiem soli kuchennej w ilości odpowiadającej 20% w stosunku do objętości roztworu. Wytrącony osad odsącza się i przemywa solanką 20%-ową w ilości odpowiadającej objętości roztworu wydzielonego dwuazozwiązku. Pastę dwuazozwiązku rozbełtuje się w 700 częściach objętościowych wody, dodaje lodu oraz 4 części wagowe węgla sodowego, po czym dolewa roztwór 8,6 części wagowych m-fenylenodwuaminy rozpuszczonej w 100 częściach objętościowych wody.

Temperatura sprzęgania 10–12°C. Po zakończeniu sprzęgania roztwór barwnika ogrzewa się do 70°C, dolewa 22 części wagowe benzenosulfochloru i mieszając dolewa się powoli roztwór 24 części wagowych węgla sodowego rozpuszczonego w 200 częściach objętościowych wody. Po zakończeniu acylowania utworzony barwnik wysala się dodatkiem soli kuchennej w ilości wagowej odpowiadającej liczbowo 15–20% w stosunku do aktualnej objętości roztworu, miesza do wytrącenia się osadu, a następnie odsącza go i odciska.

Po wysuszeniu i zmieleniu otrzymuje się czarny proszek barwiący skórę chromową na kolor czarny o niebieskim odcieniu. Podobny odcień wybarwień na skórach posiada analogiczny barwnik do otrzymania którego użyto 19 g części wagowych p-toluenosulfochloru zamiast 22 części wagowych benzenosulfochloru.

Przykład II. Roztwór wodny zawierający w 1500 częściach objętościowych wody 67,3 części wagowych barwnika aminodisazowego utworzonego w znany sposób przez kolejne sprzęganie zdwuazowanych p-aminoacetanilidu i kwasu naftionowego

z kwasem 1-amino-8-naftolo-3,6-dwusulfonowym, poddanego następnie hydrolizie działaniem wrzącego roztworu wodorotlenku sodowego, zakwasza się przy dobrym mieszaniu i poddaje reakcji dwuazowania i następnym reakcjom ze składnikami podanymi w przykładzie I według takich samych danych ilościowych. Gotowy barwnik po wysuszeniu i zmieleniu jest czarnym proszkiem barwiącym skóry chromowe na głębokie czernie.

Podobny odcień wybarwień na skórach uzyskuje się z analogicznego barwnika, do otrzymania którego użyto 19 części wagowych p-toluenosulfochloru zamiast 22 części wagowych benzenosulfochloru.

Przykład III. Roztwór wodny zawierający w 1500 częściach objętościowych wody 54,2 części wagowych barwnika aminodisazowego utworzonego w znany sposób przez kolejne, sprzęganie zdwuazowanej p-nitroaniliny i aniliny z kwasem 1-amino-8-naftolo-3,6-dwusulfonowym, poddanego następnie redukcji siarczkiem sodowym w temperaturze 40—50°C, zakwasza się następnie przy mieszaniu 40 częściami wagowymi kwasu solnego 30%-owego oziębia lodem do 5°C i wkrapla roztwór 7 części wagowych azotynu sodowego w postaci roztworu wodnego 30%-owego. Do utworzonego dwuazozwiązku dolewa się następnie wodny roztwór 19 części wagowych kwasu 1-naftyloamino-6-sulfonowego w postaci soli sodowej. Temperatura sprzęgania 5—10°C, odczyn słabo kwaśny. Po zakończeniu sprzęgania powstały produkt dwuazuje się dodając kolejno 11,5 części wagowych kwasu solnego 30%-owego i 7 części wagowych azotynu sodowego w postaci roztworu wodnego 30%-owego. Temperatura dwuazowania 10—12°C. Powstały dwuazozwiązek sprzęga się następnie z roztworem 9,8 części wagowych m-toluienodwuaminy rozpuszczonej w 200 częściach objętościowych wody.

Temperatura sprzęgania 10—12°C, odczyn słabo kwaśny. Po zakończeniu reakcji roztwór barwnika ogrzewa się do temperatury 80°C, dolewa 25 części wagowych benzenosulfochloru i mieszając dolewa się powoli roztwór 27 części wagowych węglanu sodowego rozpuszczonego w 200 częściach objętościowych wody. Barwnik wydziela się z roztworu jak w przykładzie I. Gotowy produkt jest czarnym proszkiem rozpuszczalnym w wodzie z odcieniem czerwono-czarnym i barwiącym skóry chromowe w odcieniach głębokich czerni o odcieniu czerwonym.

Przykład IV. Roztwór wodny zawierający w 1500 częściach objętościowych wody 62,3 części wagowych barwnika aminodisazowego utworzonego w znany sposób przez kolejne sprzęganie zdwuazowanej p-nitroaniliny i kwasu sulfanilowego z kwasem

1-amino-8-naftolo-3,6-dwusulfonowym, a następnie zredukowanego działaniem siarczku sodowego w temperaturze 40—50°C, zakwasza się przy mieszaniu 40 częściami wagowymi kwasu solnego 30%-owego, oziębia lodem do 5°C i wkrapla roztwór 7 części wagowych azotynu sodowego w postaci roztworu wodnego 30%-owego. Do utworzonego dwuazozwiązku dolewa się następnie roztwór 19 części wagowych mieszaniny kwasów 1-naftyloamino-6-sulfonowego i 1-naftyloamino-7-sulfonowego w postaci soli sodowych. Temperatura sprzęgania 5—10°C, odczyn słabo kwaśny. Po zakończeniu sprzęgania powstały produkt dwuazuje się dodając 11,5 części wagowych kwasu solnego 30%-owego i 7 części wagowych azotynu sodowego w postaci roztworu wodnego 30%-owego. Temperatura dwuazowania 10—12°C. Powstały dwuazozwiązek sprzęga się następnie z roztworem 8,6 części wagowych m-fenilenodwuaminy rozpuszczonej w 100 częściach objętościowych wody. Temperatura sprzęgania 10—12°C. Dalsze czynności jak w przykładzie III. Gotowy produkt jest czarnym proszkiem dobrze rozpuszczalnym w wodzie barwiącym skóry chromowe na kolor czarny.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych barwników tetrakisazowych o wzorze 1, w którym Ar oznacza aromatyczną resztę fenylenową lub naftylenową, X_1 i X_2 oznaczają grupy sulfonowe lub atom wodoru i mogą być takie same lub różne, X_3 oznacza grupę sulfonową, metylową lub atom wodoru, Z oznacza resztę arylosulfonylową, **znamienny tym**, że barwnik amino disazowy o wzorze 2, w którym X_1 posiada wyżej podane znaczenie poddaje się dwuazowaniu i otrzymamy dwuazozwiązek sprzęga z 1-naftyloaminą lub kwasem 1-naftyloamino-6- lub -7-sulfonowym, po czym otrzymany produkt poddaje się dwuazowaniu otrzymując dwuazozwiązek o wzorze 3, w którym poszczególne symbole X_1 i X_2 mają wyżej podane znaczenia, który po wydzieleniu lub bez wydzielania sprzęga się z m-fenilenodwuaminą lub jej analogiem otrzymując barwnik tetrakisazowy, który po przesączeniu lub bez odsączenia poddaje się acylowaniu arylosulfochlorkiem, a gotowy barwnik wydziela się z roztworu przez wysalanie.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do procesu acylowania stosuje się od 0,8 do 1,5 mola arylosulfochloru, korzystnie benzenosulfochloru licząc na 1 mol wytwarzanego barwnika i reakcję prowadzi się przy temperaturze 50°—90°, korzystnie przy 75°C, przy pH od 7,5 do 9,5; najkorzystniej przy pH — 8,5.

