



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

Patent tymczasowy dodatkowy  
do patentu nr ———

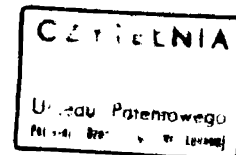
Int. Cl.<sup>4</sup> C09B 56/04

Zgłoszono: 86 05 19 (P. 259605)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 87 06 01

Opis patentowy opublikowano: 89 01 31



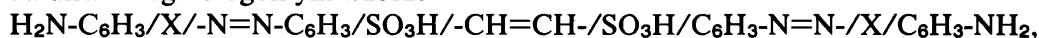
**Twórcy wynalazku:** Andrzej Kujawski, Lucjan Szuster, Andrzej Gawłowski,  
Jerzy Jabłoński, Marek Olma

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

## Sposób otrzymywania nowych barwników tetrakisazowych

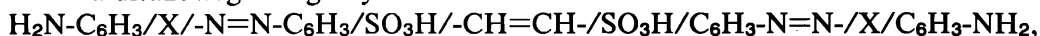
Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nowych barwników tetrakisazowych o ogólnym wzorze 1, w którym A oznacza resztę eteru metylowego m-amino-p-krezolu albo resztę m-ksylidyny, a B oznacza resztę składnika biernego pochodnego benzenu, jak np m-fenylodwuamina lub m-toluenodwuamina, fenol, kwas salicylowy, rezorycyna lub m-aminofenol, resztę kwasu aminonaftolosulfonowego, aminonaftalodwusulfonowego, 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, wełnę, poliamid, papier oraz skórę, w zależności od użytych składników biernych, na kolory od czerwonego do granatowego.

Znane są barwniki poliazowe pochodne stilbenu o ogólnym wzorze  $B-N=N-C_6H_3/X/-N=N-C_6H_3/SO_3H/-CH=CH-/SO_3H/C_6H_3-N=N./X/C_6H_3-N=N-B$ , w którym B oznacza resztę składnika biernego lub resztę barwnika monoazowego, a X oznacza atom wodoru lub grupę metylową albo metoksyłową, barwiące włókna pochodzenia roślinnego oraz skórę na kolory czarny, brunatny, fioletowy, oranżowy i czerwony /polski opis patentowy nr 93 030/. Barwniki te otrzymuje się sposobem przedstawionym w opisie patentowanym nr 93 030 przez sprzężenie tetrazowanego kwasu 4,4' - dwuaminostilbeno-2,2' - dwusulfonowego z aminą aromatyczną, zawierającą ewentualnie grupy metylowe lub metoksyłowe i następane tetrazowanie otrzymanego barwnika disazowego o ogólnym wzorze



w którym X ma wyżej podane znaczenie oraz sprzężenie wytworzonego związku tetrazoniowego ze składnikiem biernym, ewentualnie z mieszaniną różnych składników biernych albo z barwnikiem monoazowym. Omawiane barwniki otrzymuje się sposobem przedstawionym w opisie patentowym nr 93 030 również przez sprzężenie tetrazowanego kwasu 4,4' - dwuaminostilbeno-2,2' - dwusulfonowego z kwasem N-fenylaminometanosulfonowym lub jego pochodną, podstawioną w pierścieniu fenylowym grupami metylowymi albo metoksyłowymi bądź z mieszaniną kwasu N-fenylaminometanosulfonowego i jego pochodnej, podstawionej w pierścieniu fenylowym grupą

metylową lub metoksyłową względnie z mieszaniną metylowej z metoksyłową pochodną kwasu N-feniloaminometanosulfonowego i następną alkaliczną lub kwaśną hydrolizę uzyskanego produktu sprzęgania lub uzyskanej mieszaniny produktów sprzęgania i kolejne sprzęganie wytworzonego barwnika disazowego o ogólnym wzorze



w którym X ma wyżej podane znaczenie lub wytworzonej mieszaniny barwników disazowych o określonym wyżej wzorze ze składnikiem biernym albo z barwnikiem monoazowym.

Znane są także barwniki poliazowe pochodne stilbenu o ogólnym wzorze  $\text{B}-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3/\text{SO}_3\text{H}/-\text{CH}=\text{CH}-/\text{SO}_3\text{H}/\text{C}_6\text{H}_3-\text{N}=\text{N}-\text{B}$ , w którym B oznacza resztę barwnika monoazowego, ewentualnie metalizowanego lub resztę barwnika disazowego. Barwniki te otrzymuje się przez sprzęganie tetrazowanego kwasu 4,4'-dwuaminostilbeno-2,2'-dwusulfonowego z barwnikiem monoazowym, ewentualnie metalizowanym lub z barwnikiem disazowym, posiadającym zdolność sprzęgania (polski opis patentowy nr 93 050).

W określonych wyżej znanych sposobach nie stosuje się jako składników biernych reakcji sprzęgania (opis patentowy nr 93 030) względnie jako składników biernych wytworzonych uprzednio monoazowych służących jako składniki biernie do dalszego sprzęgania (opis patentowy nr 93 050) dwupodstawionych monoamin szeregu benzenowego. Otrzymywane tymi sposobami barwniki charakteryzuje wyraźna indykatorowość w zakresie ich aplikacji, czego efektem jest nierównomierność uzyskiwanych wybarwień.

Sposobem według wynalazku tetrazuje się kwas 4,4' - dwuaminostilbeno - 2,2' - dwusulfonowy i sprzęga otrzymany związek tetrazoniowy z eterem metylowym m-amino-p-krezolu lub z m-ksylidyną, a uzyskany nowy 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 np m-fenylendwuamina lub m-toluenodwuamina, fenol, kwas salicylowy, 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-, i p-krezoli z domieszką ksylenoli i ewentualnie fenolu, znanym pod nazwą Trójkrezolu. Proces tetrazowania barwnika o wzorze 2 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, wełnie, poliamidzie, papierze oraz skórze, wybarwienia odznaczające się dobrymi odpornościami na czynniki mokre i na światło. Barwniki te, zawierające w cząsteczkach reszty dwupodstawionych monoamin szeregu benzenowego, cechuje indykatorowość znacznie zmniejszona w stosunku do indykatorowości określonych wyżej znanych barwników, dzięki czemu można przy ich zastosowaniu uzyskać w warunkach przemysłowych równomierne wybarwienia. Omawiane barwniki 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 wody i dodaje do otrzymanego roztworu 50 części lodu, uzyskując w ten sposób temperaturę 2°C. Następnie dodaje się 35 części objętościowych 30% kwasu solnego, po czym wypada osad, a temperatura osiąga 8°C. W tych warunkach tetrazuje się, dodając stopniowo 25 części objętościowych 4 n azotynu sodowego. Temperatura środowiska podnosi się do 14-15°C. Nadmiar kwasu azotowego kontroluje się papierkiem jednoskrobiowym, a kwasowość środowiska-papierkiem Kongo. Oddzielnie rozpuszcza się 13,7 części eteru metylowego m-amino-p-krezolu w 300 częściach wody w temperaturze 40°C i dodaje uzyskany roztwór składnika biernego do otrzymanej opisanym wyżej sposobem zawiesiny tetrazozwiązku kwasu 4,4' - dwuaminostilbeno - 2,2' - dwusulfonowego. Temperatura masy redukcyjnej osiąga 20°C. 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 6,0. 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 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 4 n azotynu sodowego. Reakcję tetrazowania prowadzi się w temperaturze 5°C. Przebieg reakcji kontroluje się papierkiem jodoskrobiowym na obecność kwasu azotawego, a papierkiem Kongo na kwasowość. Oddzielnie rozpuszcza się 10,8 części Trójkrezolu w 100 częściach wody z dodatkiem 7,5 części ługu sodowego i 20 części sody i chłodzi lodem do temperatury 0-2°C. Do tego roztworu dodaje się masę zawierającą tetrazowany barwnik disazowy, kontrolując obecność składnika biernego. Temperatura sprzęgania wynosi 5°C. Po 12 godzinach barwnik tetrakisazowy wydziela się przez wysolenie, odsącza i suszy. Otrzymuje się 53 części barwnika, barwiącego włókna pochodzenia roślinnego, wełnę, poliamid, papier i skórę na kolor czerwony.

**Przykład II.** Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie I, stosując do pierwszego sprzęgania zamiast eteru metylowego m-amino-p-krezolu 12,1 części m-ksylidyny, którą rozpuszcza się w 300 częściach wody z dodatkiem 12 części objętościowych 30% kwasu solnego, a do drugiego sprzęgania - zamiast Trójkrezolu 32 części kwasu 1-amino-8-naftolo-3,6-dwusulfonowego, który rozpuszcza się w 100 częściach wody z dodatkiem 35 części sody. Otrzymuje się 78 części barwnika, barwiącego włókna pochodzenia roślinnego, wełnę, 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 wody z dodatkiem 25 części sody. Otrzymuje się 47,5 części barwnika, barwiącego włókna pochodzenia roślinnego, wełnę, poliamid, papier i skórę na kolor czerwony.

**Przykład IV.** Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie I, stosując do drugiego sprzęgania 17,4 części 1-fenilo-3-metylopirazolonu-5, który rozpuszcza się w temperaturze 50-60°C w 100 częściach wody z dodatkiem 25 części sody, a następnie chłodzi do temperatury 2°C. Otrzymuje się 53 części barwnika, barwiącego włókna pochodzenia roślinnego, wełnę, poliamid, papier i skórę na kolor czerwony.

**Przykład V.** Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie IV, stosując do drugiego sprzęgania 10,8 części m-fenylendwuaminy. Otrzymuje się 38 części barwnika, barwiącego włókna pochodzenia roślinnego, wełnę, 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 38,5 części barwnika, barwiącego włókna pochodzenia roślinnego, wełnę, 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 37 części barwnika, barwiącego włókna pochodzenia roślinnego, wełnę, 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 37,5 części barwnika, barwiącego włókna pochodzenia roślinnego, wełnę, 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-haftolo-7-sulfonowego, który rozpuszcza w 100 częściach wody z dodatkiem 30 części sody. Otrzymuje się 65 części barwnika, barwiącego włókna pochodzenia roślinnego, wełnę, 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 49,5 części barwnika, barwiącego włókna pochodzenia roślinnego, wełnę, 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 51 części barwnika, barwiącego włókna pochodzenia roślinnego, wełnę, poliamid, papier i skórę na kolor granatowy.

**Przykład XII.** Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie I, stosując do drugiego sprzęgania zamiast Trójkrezolu 13,8 części kwasu salicylowego. Otrzymuje się 79 części barwnika, barwiącego włókna pochodzenia roślinnego, wełnę, poliamid, papier i skórę na kolor czerwony.

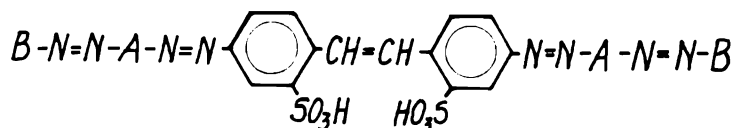
**Przykład XIII.** Do zawiesiny zawierającej tetrazowany barwnik disazowy, otrzymany sposobem opisanym w przykładzie I, dodaje się roztwór 24 części kwasu 2-amino-8-naftolo-6-

sulfonowego w 100 częściach wody z dodatkiem 6 części sody, po czym zobojętnia się masę reakcyjną roztworem sody do pH 4-6 i przeprowadza reakcję sprzęgania do końca w środowisku kwaśnym, a następnie zobojętnia sodą do pH 8-9 i wydziela barwnik przez wysolenie. Otrzymuje się 60 części barwnika, barwiącego włókna pochodzenia roślinnego wełnę, poliamid, papier i skórę na kolor brunatny.

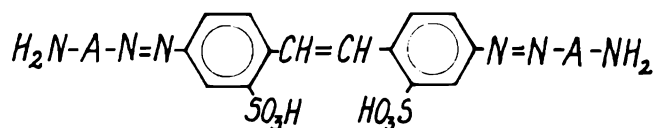
Przykład XIV. Do zawiesiny zawierającej tetrazowany barwnik disazowy, otrzymany sposobem opisanym w przykładzie II, dodaje się roztwór 24 części kwasu 2-amino-5-naftolo-7-sulfonowego w 100 częściach wody z dodatkiem 6 części sody. W dalszym ciągu postępuje się sposobem opisanym w przykładzie XIII. Otrzymuje się 59 części barwnika, barwiącego włókna pochodzenia roślinnego, wełnę, poliamid papier i skórę na kolor brunatny.

### Zastrzeżenie patentowe

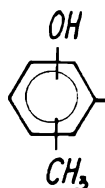
Sposób otrzymywania nowych barwników tetrakisazowych o ogólnym wzorze 1, w którym A oznacza resztę eteru metylowego m-amino-p-krezolu albo resztę m-ksylidyny, a B oznacza resztę składnika biernego pochodnego benzenu, jak np m-fenylendwuamina lub m-toluenodwuamina, fenol, kwas salicylowy, rezorcyna lub m-aminofenol, resztę kwasu aminonaftolosulfonowego, aminonaftolodwusulfonowego, naftolosulfonowego lub naftolodwusulfonowego albo resztę pirazolonu 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 eterem metylowym m-amino-p-krezolu albo z m-ksylidyną, 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 np. m-fenylendwuamina i jej pochodne, fenol, kwas salicylowy, 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 karbолоwego, 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