

URZĄD PATENTOWY



C 096 43/06

KA

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 22668.

Kl. 22 a, 43/06

J. R. Geigy A. - G.
(Bazylea, Szwajcaria).

Sposób wytwarzania barwników azowych do barwienia skór.

Zgłoszono 4 września 1934 r.

Udzielono 17 stycznia 1936 r.

Pierwszeństwo: 15 września 1933 r. (Niemcy).

W patencie niemieckim Nr 481447 opisano wytwarzanie produktów przemiany barwników azowych, przyczem barwniki azowe, zawierające, jako składniki sprzęgania, rezorcynę albo jej pochodne, utlenia się w obecności amonjaku. Reakcję tę można skutecznie z korzyścią według patentu niemieckiego Nr 557125 w obecności metali ciężkich, jak żelaza, miedzi, chromu, albo ich związków. Otrzymane barwniki służą do barwienia skór.

Wykryto obecnie, że tę reakcję utleniania można skutecznie również z zawierającymi rezorcynę związkami wieloazowymi, wytworzonymi według następującego schematu:

podstawiona amina (I) → dający się

dalej dwuazować składnik środkowy (II)
→ rezorcyna ← podstawiona amina
albo barwnik amino-azowy (III),

przyczem I oznacza: anilinę, jej homologi i kwasy sulfonowe; kwas 1-amino-naftaleno-4-sulfonowy; nitro-, chloro- i nitro-chloro-aniliny, ich homologi i kwasy sulfonowe; kwas 1-amino-2-oksy-benzeno-3-karbono-5-sulfonowy; kwas 4-nitro-4'-amino-dwufenylo-amino-2-sulfonowy oraz izomery; 4,6-dwunitro-2-amino - 1 - oksybenzen;

II zaś oznacza: kwas 3-amino-1-oksy-benzeno-4-sulfonowy; 1 - amino - naftalen; kwas 1 - amino - naftaleno - 6/7 - sulfonowy (mieszanina); kwas 2-amino-8-oksy-naftaleno-6-sulfonowy.

Liczba III oznacza aminy, wymienione w punkcie I, albo kwas 4'-amino-1,1'-azobenzeno-4-sulfonowy.

W patencie niemieckim Nr 481447 opisano produkty przemiany, otrzymane przez utlenienie barwników mono- i disazorezorcynowych. Nie wynikało jednak z tego, że będzie można przez utlenienie uszlachetnić również i barwniki tris- i tetrakisazowe, zawierające rezorcynę, jako składnik środkowy. Przytem barwniki, które można otrzymywać według wynalazku niniejszego, różnią się od barwników, znanych ze wspomnianego patentu niemieckiego, i od podobnych barwników znanych głębszymi odcieniami, lepszą wydajnością — co ujawnia się zwłaszcza przy zabarwieniach słabych — i doskonałością odcieni brunatnych, z jakimi ciągną one doskonale i równomiernie na skórę. Nieoczekiwane jest ich silnie zmniejszone powinowactwo względem bawełny i wełny, ich doskonała rozpuszczalność, oraz lepsza ich trwałość zwłaszcza wobec światła i cieczy zasadowej (Fatliquor'u) oraz kwasów organicznych i nieorganicznych.

Przykład I. 31 części wagowych kwasu 4 - nitro-4'-amino-dwufenylo-amino-2-sulfonowego dwuazuje się w sposób zwykły i sprzęga z 15 częściami wagowymi 1-amino-naftalenu w roztworze kwasu octowego. Wydzielony i odsączony barwnik monoazowy rozpuszcza się w ługu sodowym, w znany sposób dwuazuje pośrednio i w roztworze, zalkalizowanym sodą, dodaje na zimno do 11 części wagowych 1,3-dwukso-benzenu. Po skończonem wytwarzaniu barwnika disazowego przeprowadza się go w roztworze, zalkalizowanym sodą, zapomocą dwuazozwiązku, otrzymanego z 21,8 części wagowych kwasu 5-nitro-2-amino-benzeno-1-sulfonowego w barwnik trisazowy. Barwnik, wydzielony przez zakwaszenie i wysolenie albo ewentualnie sam roztwór reakcyjny zadaje się taką ilością amonjaku, ażeby wystąpił wyraźny od-

czyn amonjakalny, pozostający również przy dalszej obróbce. Zapomocą miedzianej węzownicy parowej ogrzewa się mieszaninę reakcyjną do 90°C i w tej temperaturze przez roztwór przepuszcza się słaby strumień powietrza w ciągu 15 godzin. Barwnik wytworzony wysala się na ciepło z zakwaszonego roztworu; po wysuszeniu barwnik ten posiada postać czarnego proszku. Skórę, garbowaną chromem oraz garbnikami roślinnymi, barwi on na głębokie odcienie ciemnobrunatne. Przemiana opisanego tutaj barwnika trisazowego prowadzi do znacznego polepszenia trwałości wobec kwasów i zasad. Zaledwie średnią trwałość wobec cieczy zasadowej (Fatliquor'u) przed obróbką barwnika można po obróbce uważać za bardzo dobrą. Otrzymane zabarwienia wykazują zwiększoną trwałość wobec światła oraz przesunięcie i pogłębienie odcienia od czerwono-brunatnego od ciemnobrunatnego. Zamiast kwasu 4 - nitro - 4' - amino - dwufenylo - amino - 2-sulfonowego można również stosować inne aminy, jak kwas 4-amino-benzeno-1-sulfonowy, kwasy amino-tolueno-sulfonowe, chloro-anilino-sulfonowe, kwas 1-amino-naftaleno-4-sulfonowy, kwasy nitro-anilino-sulfonowe. Kwas 5-nitro-2-amino-benzeno-1-sulfonowy można zastąpić kwasem 4-amino-benzeno - 1 - sulfonowym, kwasami chloro-anilino-sulfonowymi, 4-nitro-1-amino-benzenem, chloro-nitro-anilinami, kwasami nitro-amino-dwufenylo-amino-sulfonowymi.

Przykład II. Barwnik monoazowy, otrzymany w zwykły sposób z 23 części wagowych kwasu 1-amino-2-okso-benzeno-3-karbono-5-sulfonowego i 23 części wagowych kwasu 1-amino-naftaleno-6/7-sulfonowego (mieszaniny), rozpuszcza się na zimno przez dodanie ługu sodowego. Następnie wytworzony roztwór zadaje się potrzebną ilością azotynu sodowego i dwuazuje, przy wprowadzaniu do kwasu solnego. Wytworzony związek dwuazowy

sprzęga się z 11 częściami wagowymi 1,3-dwuoksybenzenu w roztworze, zalkalizowanym sodą. Jeżeli następnie do zalkalizowanego sodą roztworu dodać klarowny roztwór 13,8 części wagowych 4-nitro-1-amino-benzenu, to bardzo szybko następuje sprzężenie z wytworzeniem barwnika trisazowego. Jeżeli barwnik ten poddać, jak w przykładzie I, utlenianiu przy użyciu amonjaku, to otrzymuje się łatwo rozpuszczający się barwnik, barwiący skórę na odcienie ciemnobrunatne. Zabarwienia te wykazują znacznie głębszy odcień i naogół znacznie lepszą trwałość, niż odcienie, otrzymane zapomocą barwnika nieutlenionego. Cenne barwniki otrzymuje się, stosując zamiast kwasu 1-amino-2-oksy-benzeno-3-karbono-5-sulfonowego kwas 4-amino-benzeno-1-sulfonowy, kwasy 4-nitro-1-amino-benzeno-sulfonowe, kwas 1-amino-naftaleno-4-sulfonowy, kwasy nitro-amino-dwufenylo-amino-sulfonowe. Zamiast 4-nitro-1-amino-benzenu można zastosować anilinę, chloro-amino-benzeny względnie ich kwasy sulfonowe, 4,6-dwunitro-2-amino-1-oksybenzen, kwasy nitro-amino-dwufenylo-amino-sulfonowe, kwasy 4'-amino-1,1'-azobenzeno-4-sulfonowe.

Przykład III. 50 części wagowych barwnika trisazowego, otrzymanego przez sprzężenie zdwuazowanego 4-nitro-1-amino-benzenu z kwasem 3-amino-1-oksy-benzeno-4-sulfonowym, dalsze zdwuazowanie związku pośredniego i sprzężenie z 1,3-dwuoksybenzenem, a wreszcie połączenie ze związkiem dwuazowym, wytworzonym z kwasu 5-nitro-2-amino-benzeno-1-sulfonowego, rozpuszcza się na ciepło w 500 części wagowych wody i takiej ilości amonjaku, ażeby roztwór reagował wyraźnie amonjakalnie, i miesza się z wprowadzaniem powietrza w temperaturze 85—90°C. Rura do wprowadzania powietrza i węzownica parowa, służąca do utrzymywania temperatury, są miedziane. Początkowo brunatnawo-żółty roztwór brunatnieje. Utlenianie

jest zakończone z chwilą, gdy odcień barwny i moc roztworu nie zmieniają się już, co następuje po kilku godzinach. Powstały barwnik wysala się z zakwaszonego roztworu, a po wysuszeniu posiada on postać ciemnego proszku, barwiącego skórę, dowolnie wygarbowaną, na odcienie brunatne. Zwykła trwałość dzięki przemianom amonjakalnej ulega znacznemu zwiększeniu. Zamiast 4-nitro-1-amino-benzenu względnie kwasu 5-nitro-2-amino-benzeno-1-sulfonowego można również stosować inne aminy, wymienione w przykładzie I i II.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania barwników azowych do barwienia skór, znamieny tem, że barwniki wieloazowe o następującym składzie — podstawiona amina (I) → dający się dalej dwuazować składnik środkowy (II) → 1,3-dwu-oksy-benzen ← podstawiona amina albo barwnik amino-azowy (III), przyczem cyfra I oznacza anilinę, jej homologię i kwasy sulfonowe, kwas 1-amino-naftaleno-4-sulfonowy, nitro-, chloro- i nitro-chloro-aniliny, ich homologię i kwasy sulfonowe, kwas 1-amino-2-oksybenzeno-3-karbono-5-sulfonowy, kwas 4-nitro-4'-amino-dwufenylo-amino-2-sulfonowy oraz izomery, 4,6-dwunitro-2-amino-1-oksybenzen, liczba II oznacza kwas 3-amino-1-oksy-benzeno-4-sulfonowy, 1-amino-naftalen, kwas 1-amino-naftaleno-6/7-sulfonowy (mieszaninę), kwas 2-amino-8-oksy-naftaleno-6-sulfonowy, oraz cyfra III — aminy, wymienione w punkcie I albo kwas 4'-amino-1,1'-azobenzeno-4-sulfonowy, utlenia się w obecności amonjaku i ewentualnie metali ciężkich, jak żelaza, miedzi, chromu albo ich związków.

J. R. Geigy A. - G.
Zastępca: Inż. dypl. M. Zoch,
rzecznik patentowy.