



УКРАЇНА

(19) UA (11) 7147 (13) C1

(51) C 09 B 35/46, D 06 P 3/30, 3/32

ДЕРЖАВНЕ
ПАТЕНТНЕ
ВІДОМСТВООПИС ДО ПАТЕНТУ
НА ВІНАХІД

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ БАРВНИКА ПРЯМОГО ЧОРНОГО 3 ДЛЯ ШКІРИ ТА ШУБНОЇ ОВЧИНИ

1

(21) 94010049

(22) 14.04.93

(31) 5027810

(32) 19.02.92

(33) RU

(46) 30.06.95. Бюл. № 2

(56) 1. Технологический регламент получения красителя прямого черного 3 для кожи. Сивашский анилиноокрасочный завод

2. Патент ФРГ № 943662, кл. 22 а, опубл. 1956 (прототип).

(71) Сивашський аніліно-барвниковий завод

(72) Широкий Євген Іванович, Савчишин Степан Васильович, Шкіль Олег Анатольович, Глущенко Сергій Миколайович, Лучкевич Євген Романович

(73) Сивашський аніліно-барвниковий завод (UA)

(57) 1. Способ получения красителя прямого черного 3 для кожи и шубной овчины путем

2

диазотирования 4,4'-диаминодифениламин-2-сульфокислоты с последующим сочетанием с 1-амино-8-нафтол-4-сульфокислотой в кислой среде, дальнейшим сочетанием с предварительно продиазотированной сульфаниловой кислотой при pH 7,0–8,0 и далее с резорцином при том же pH, отличающийся тем, что сочетание с 1-амино-8-нафтол-4-сульфокислотой ведут при pH 3,2–4,2 и температуре 16–28°C при массовом соотношении 4,4'-диаминодифениламин-2-сульфокислоты и 1-амино-8-нафтол-4-сульфокислоты, равном 1,0,82–0,88 соответственно.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что реакционную массу после азосочетания с резорцином обрабатывают карбоксиметилцеллюлозой в количестве 0,4–5,6% от массы 4,4'-диаминодифениламин-2-сульфокислоты при 16–35°C.

Изобретение относится к области органической химии, в частности, к способу получения прямых азокрасителей для кожи и может быть использовано в анилино-красочной промышленности.

Известен способ получения три- и полиазокрасителей азосочетанием 1 моля 4,4'-диаминодифениламин-2-сульфокислоты в сильнокислой среде (pH ниже 3,0) с 0,96 моля 1-амино-8-нафтол-4-сульфокислотой, размешиванием в течение нескольких часов при температуре 13–15°C, фильтрацией, промывкой водой до отсутствия избытка азосоставляющей, суспендированием осадка в ледяной воде, сочетанием в щелочной среде вначале с 1-дiazобензол-4-сульфокис-

лотой, а затем с резорцином, нейтрализацией, выделением хлористым натрием, фильтрацией и сушкой [1].

Недостатками данного способа являются:

- наличие двух продуктовых фильтраций, в результате которых происходит потеря целевого продукта и образование минерализованных интенсивноокрашенных сточных вод;

- сложность технологического процесса (2 выделения, 2 фильтрации).

Наиболее близким по технической сущности является способ получения азокрасителя прямого черного 3 для кожи и шубной овчины, состоящий в диазотировании

(19) UA (11) 7147

(13) C1

354,8 кг (1,27 кмоль) 4,4-диаминодифениламин-2-сульфо кислоты при 3–12°C, сочетании в течение 1,5 часа в присутствии ацетата натрия при pH 1,9–3,6 и температуре 13–15°C с 315 кг (1,206 кмоль) 1-амино-8-нафтол-4-сульфо кислоты, последующим сочетанием с 264,3 кг (1,142 кмоль) диазотированной сульфаниловой кислотой и сочетанием с 125,8 кг (1,142 кмоль) резорцина при pH 7,0–8,0, нейтрализации соляной кислотой до pH 5,8–6,0, нагревании суспензии красителя до 80°C, быстром высаливании 4342,8 кг хлористым натрием, фильтрации при 60°C, суспендировании пасты красителя и сушки.

Выход красителя составляет 67,3% [2].

Недостатками данного способа являются

– низкий выход целевого продукта 67,3% (длительное первое сочетание приводит к частичному разложению неустойчивого диазосоединения, накоплению непрореагировавшей азосоставляющей, быстрая загрузка азосоставляющей приводит к выпадению последней в осадок, что резко затрудняет реакцию азосочетания, понижает выход и ухудшает качество);

– наличие стадии выделения и продуктовой фильтрации приводит к образованию значительного количества (9 м/т) сильноминерализованных интенсивноокрашенных сточных вод состава, %:

Краситель	0,24
Хлористый натрий	16,5
Органические примеси	1
Ацетат натрия	1,22
Вода	80

Проведение синтеза без высаливания и фильтрации приводит к резкому ухудшению потребительских свойств красителя;

– высокая закрашиваемость ворса шубной овчины, что приводит к необходимости проведения дополнительных операций осветления ворса.

Задачей изобретения является разработка способа получения красителя прямого черного 3 для кожи и шубной овчины, в котором, путем изменения условий проведения синтеза, достигалось бы повышение выхода красителя, улучшение его потребительских свойств, в частности, уменьшение закрашиваемости ворса шубной овчины, а также исключалось бы образование сточных вод.

Поставленная задача решается тем, что в способе получения красителя прямого черного 3 для кожи и шубной овчины диазотированием 4,4'-диаминодифениламин-2-сульфо кислоты и сульфаниловой кислоты, азосочетанием последовательно с 1-амино-8-нафтол-4-сульфо кислотой и ре-

зорцином, процесс азосочетания диазотированной 4,4'-диаминодифениламин-2-сульфо кислоты с 1-амино-8-нафтол-4-сульфо кислотой ведут при pH 3,2–4,2 и температуре 16–28°C, процесс получения красителя ведут при соотношении 4,4'-диаминодифениламин-2-сульфо кислота:1-амино-8-нафтол-4-сульфо кислота равном 1:0,88–0,82 соответственно. Для уменьшения закрашиваемости ворса раствор красителя обрабатывают при температуре 16–35°C карбоксиметилцеллюлозой в количестве 0,4–5,6% от веса 4,4'-диаминодифениламин-2-сульфо кислоты.

Проведение азосочетания при температуре ниже 16°C приводит к падению выхода и увеличению закрашиваемости ворса шубной овчины. При проведении азосочетания при температуре выше 28°C происходит резкое снижение потребительских свойств красителя. Проведение азосочетания при pH ниже 3,2 приводит к снижению выхода целевого продукта и образованию значительного количества сильноминерализованных интенсивноокрашенных сточных вод. Проведение азосочетания при pH выше 4,2 приводит к изменению цвета красителя. Проведение обработки карбоксиметилцеллюлозой при температуре ниже 16°C и количестве ниже 0,4% приводит к увеличению закрашиваемости ворса шубной овчины. Проведение обработки карбоксиметилцеллюлозой при температуре выше 35°C приводит к изменению оттенка красителя. Проведение обработки карбоксиметилцеллюлозой в количестве выше 5,6% приводит к падению выхода и красящей концентрации.

Проведение синтеза при соотношении 4,4'-диаминодифениламин-2-сульфо кислота:1-амино-8-нафтол-4-сульфо кислота ниже 1:0,82 или выше 1:0,88 приводит к падению выхода, изменению оттенка красителя, увеличению закрашиваемости ворса шубной овчины.

Предложенный способ иллюстрируется следующими примерами его выполнения.

Пример 1.

В 80 мл воды суспендируют 15 г 4,4'-диаминодифениламин-2-сульфо кислоты, вносят 25 мл 27,5% соляной кислоты, охлаждают до 4°C и диазотируют 26 мл 25% раствора нитрита натрия. К суспензии дифениламинобисдиазония при 18°C приливают раствор ацетата натрия до pH 1,8 и сливают раствор, содержащий 13,32 г 1-амино-8-нафтол-4-сульфо кислоты, поддерживая pH 3,8 и температуру 18°C. После выдержки в течение 20 минут на реакционную массу сливают суспензию парадиазобензолсульфо кисло-

ты, полученной обработкой 11,7 г сульфаниловой кислоты нитритом натрия. Реакционную массу подщелачивают раствором соды до pH 7,0 и загружают раствор, содержащий 5,3 г резорцина, поддерживая pH 7,0–8,0 раствором соды.

После выдержки в течение 2-х часов при температуре 25°C реакционную массу поддают на сушку. Получают 117 г готового красителя прямого черного 3 для шерсти с концентрацией 120% от типового. Выход 77,1 от теории

Примеры 2–7 проводят аналогично примеру 1. Условия проведения и полученные результаты представлены в табл. 1.

Пример 8 проводят аналогично примеру 1, но после сочетания с резорцином и выдержки в течение 2-х часов при температуре 25°C, реакционную массу нагревают до 35°C, добавляют 5,59 г карбоксиметилцеллюлозы, выдерживают в течение 30 мин и поддают на сушку. Получают 118 г готового красителя прямого черного 3 для шубной

овчины с концентрацией 120% от типового. Выход 77,4% от теории. Закрашиваемость ворса шубной овчины отсутствует.

Примеры 9–14 проводят аналогично примеру 8. Условия проведения и полученные результаты представлены в табл. 2.

Предложенное техническое решение обладает следующими преимуществами:

– увеличивается выход красителя на 11,9–7,2% (прототипу – 67,3, по предлагаемому техническому решению 74,5–79,2%);

– упрощается технологический процесс за счет исключения стадий выделения, фильтрации и суспендирования;

– исключается образование сточных вод (по прототипу – 9 м/т, содержащих 16,5% Са, 1% красителя и органических примесей, по предлагаемому способу сточных вод нет);

– значительно уменьшается закрашиваемость ворса шубной овчины (по прототипу закрашиваемость значительная, по предлагаемому способу практически отсутствует).

Таблица 1

№№ п/п	Загрузка Д.ДФСК		1-е сочетание		Загрузка 1-амино-6-нафтол-4-сульфокислоты			Характеристика полученного красителя			
	г	г/моль	pH	Т °С	г	г/моль	соотношение	Выход		крася- щая конц. %	Оттенок краси- теля
								г	%		
2	15	0,054	3,2	26	10,51	0,044	1 0,82	115	75,6	120	Соответствует Соответствует Незначительно краснее
3	15	0,054	3,8	16	10,94	0,046	1 0,85	105	74,5	130	
4	15	0,054	4,2	25	11,29	0,047	1 0,88	122	79,2	120	
Запредельные опыты											
5	15	0,054	3,8	15	11,29	0,047	1,0 88	123	67,3	100	Краснее Краснее Синее
6	15	0,054	3,0	22	10,64	0,0445	1 0,82	131	64,2	90	
7	15	0,054	3,7	16	11,71	0,049	1 0 91	137	67,4	90	

Таблица 2

№№ п/п	Загрузка ДАДФСК		1-е сочетание		Загрузка 1-амино-8-нафтол-4-сульфокис- лоты			Обработка КМЦ			Характеристика полученного красителя			
	г	г/моль	рН	Т, °С	г	г/моль	соотношение	загрузка		Т, °С	Выход		крася- щая конц., %	закрашивае- мость ворса шубной ов- чины
								г	%		г	%		
9	15	0,054	3,6	16	11,04	0,046	1:0,86	0,06	0,4	15	118	77,3	120	Отсутствует
10	15	0,054	3,2	28	11,31	0,047	1:0,88	0,69	4,6	20	127	76,3	110	Отсутствует
11	15	0,054	4,2	25	10,68	0,045	1:0,83	0,84	5,6	5	107	75,7	130	Отсутствует
Запредельные опыты														
12	15	0,054	3,1	20	10,50	0,043	1:0,84	—	—	—	106	64,0	120	Сильное
13	15	0,054	3,4	29	11,09	0,046	1:0,86	0,29	1,3	17	118	56,1	90	Слабое
14	15	0,054	4,0	21	10,50	0,043	1:0,84	—	—	—	113	68,1	110	Сильное

7

7147

8

Упорядник С. Глущенко

Техред М.Моргентал

Коректор К. Палл

Замовлення 4511

Тираж

Підписне

Державне патентне відомство України,
254655, ГСП, Київ-53, Львівська пл., 8

Виробничо-видавничий комбінат "Патент", м. Ужгород, вул. Гагаріна, 101

