



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: **97-01245**

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(22) Data de depozit: **04.07.1997**

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(30) Prioritate:

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(87) Publicare internațională:
Nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
30.12.1998 BOPI nr. **12/1998**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 4486196; 4507125; GB 964.800;
US 4563193

(45) Data eliberării și publicării brevetului:
BOPI nr.

(71) Solicitant: **INSTITUTUL DE CERCETĂRI CHIMICE - ICECHIM, BUCUREȘTI, RO;**

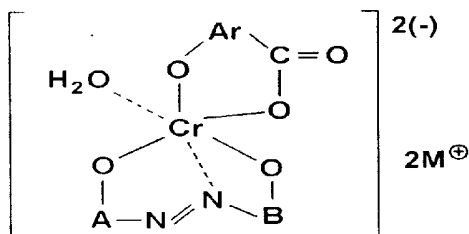
(73) Titular: **INSTITUTUL DE CERCETĂRI CHIMICE - ICECHIM, BUCUREȘTI, RO;**

(72) Inventatori: **RUSE MIRCEA, BUCUREȘTI, RO; OPROIU LOTI CORNELIA, BUCUREȘTI, RO; RĂDIȚOIU ALINA, BUCUREȘTI, RO; ALIFANTI CONSTANTIN, BUCUREȘTI, RO; PINTEA ANA, BUCUREȘTI, RO; ROTARU LIDIA, BUCUREȘTI, RO;**

(74) Mandatar:

(54) **COLORANȚI AZOICI COMPLECȘI DE CROM 1:1, MODIFICAȚI
CU LIGANZI INCOLORI, ȘI PROCEDEU DE OBTINERE A
ACESTORA**

(57) **Rezumat:** Prezenta invenție are ca obiect coloranți azoici complecși de Cr 1:1, modificați cu liganzi incolori, pentru vopsirea fibrelor proteice, fibrelor poliamidice și a pielii, și un procedeu de obținere a acestora. Coloranții conform invenției au formula structurală generală I:



în care: M reprezintă H sau Na, iar Ar provine de la acidul salicilic sau acidul BON. Procedeu de obținere a acestor coloranți constă în complexarea primară, în timp de 1 - 24 h, a colorantului o,o'-dihidroxi azoic cu o grupă sulfonică, cuplarea diazoderivatului obținut cu o combinație cetonică enolizabilă, cu un derivat de 1- sau 2-naftol, cu 2-naftol sau cu un derivat de 1-sau 2-naftilamină; complexul de Cr 1:1 se supune complexării secundare în mediu de amestec etilenglicol-apă, la un raport volumetric de 1:10... 1:20, cu un ligand aromatic incolor, bidentat, alcalinizat, la un raport molar complex 1:1/ligand de 1:1... 1:1,5.

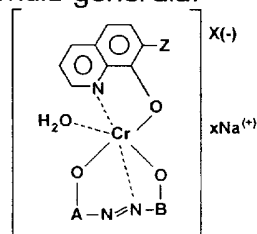
(I) Revendicări: 2

RO 113995 B1

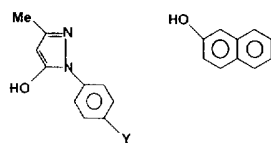


1

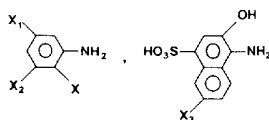
Prezenta invenție se referă la coloranți azoici acizi complecși de Cr 1:1 modificați cu liganzi incolori și la un procedeu de obținere a acestora, cu utilizări la vopsirea fibrelor proteice, fibrelor de Cr 1 : 1 modificați cu liganzi incolori, ce conțin o grupă sulfonică fie în structura colorantului monoazoic, fie în structura ligandului aromatic incolor, bidentat, după cum se prezintă în următoarea formulă generală:



în care: x poate fi 1 sau 2, Z poate fi H sau SO₃⁻; A provine de la o combinație cetonică enolizabilă sau de la 2-naftol, de forma:



în care: Y poate fi H sau SO₃H [GB 964800; US 4486196; 45070125], iar B provine de la acidul antranilic, de la un derivat de *orto*-aminofenol sau *orto*-aminonaftol, de forma:



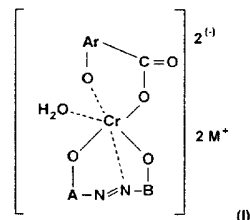
în care: X poate fi HO sau COOH, și anume: X este COOH când X₁, X₂ = H, X este OH când X₁ este NO₂ și X₂ este SO₃H, X este OH când X₁ poate fi NO₂ sau Cl și X₂ este H, iar X₃ poate fi H sau NO₂.

Acești coloranți prezintă o paletă coloristică de la galben-verzui până la negru. Ei se pot obține prin diazotare, cuplare, complexare primară a colorantului *o,o'*-dihidroxiazoic, cu sau fără grupă sulfonică, complexare secundară a complexului de Cr 1:1 obținut cu un ligand aromatic incolor bidentat, cu sau fără grupă sulfonică, și izolare din sistem a colorantului final prin metode cunoscute.

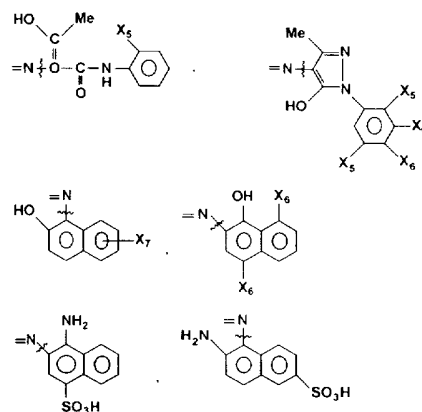
Coloranții conform invenției cons-

2

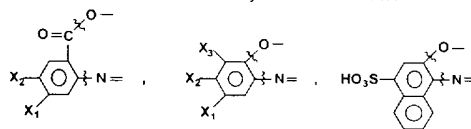
tau în aceea că prezintă formula structurală generală I:



în care: Ar provine de la acidul 2-hidroxi-benzoic (salicilic) sau de la acidul 2-hidroxi-3-naftoic (BON), M reprezintă H sau Na, A provine de la o combinație cetonică enolizabilă, de la un derivat de 1- sau 2-naftol, de la un derivat de 1- sau 2-naftilamină, de forma:



în care: X₅ poate fi H sau Cl, X₆ poate fi H sau SO₃H, cu condiția ca aceștia să nu fie identici, iar X₇ poate fi H sau NHCOCH₃ în poziția "8" față de grupa azoică, sau SO₃H în poziția "6" față de grupa azoică, iar B provine de la acidul *orto*-aminobenzoic sau de la un derivat al său, de la *orto*-aminofenol sau de la un derivat al său precum și de la un derivat de *orto*-aminonaftol, de forma:



în care: X₁, X₃ = H când X₂ este NO₂, X₂ este H când X₁ este NO₂ sau Cl și X₃ poate fi NO₂ sau SO₃H, X₂, X₃ = H când X₁ poate fi SO₃H, SO₂NH₂, NO₂ sau Cl, iar X₄ poate fi H, NO₂ sau Cl, și se prezintă fie în stare lichidă sub formă de soluție stabilă la stocare, fie în stare solidă sub formă de pulbere, sunt solubili în apă, apă alcalinizată și solvenți polari, dau vopsiri uniforme și prezintă o largă

paletă coloristică, de la gelben până la negru, și o putere mare de colorare și pătrundere în fibrele proteice, fibrele poliamidice și în piele.

Procedeeul conform invenției constă în complexarea primară în mediu de amestec etilenglicol-apă, în condiții cunoscute, în timp de 1...24 h, în funcție de structura chimică a cromogenului de bază, a unui colorant *o,o'*-dihidroxi-azoic cu o grupă sulfonică, rezultat prin diazotarea acidului *orto*-aminobenzoic, substituit sau nesubstituit, sau a unui *orto*-aminofenol, substituit sau nesubstituit, sau a unui acid *o*-aminonaftol-*m*-sulfonic, condiționați în prealabil în condiții cunoscute și aleși dintre: acid antranilic, acid 4-nitro-antranilic, acid 5-nitro-antranilic, acid 4-clor-antranilic, acid 4-sulfo-antranilic, 2-aminofenol, 4-nitro-2-aminofenol, acid 4-nitro-2-aminofenol-6-sulfonic, 4-clor-2-aminofenol, acid 4-clor-aminofenol-6-sulfonic, 5-nitro-2-aminofenol 2-aminofenol-4-sulfonamida, acid 2-aminofenol-4-sulfonic, 4,6-dinitro-2-aminofenol și acid 1-amino-2-naftol-4-sulfonic, cu nitrit de sodiu, în mediu de amestec etilenglicol-apă, la un raport volumetric de 1:1...1:5, sau prin utilizarea acidului 1-diazo-2-naftol-4-sulfonic, a acidului 6-nitro-1-diazo-2-naftol-4-sulfonic sau a acidului 6-clor-1-diazo-2-naftol-4-sulfonic, condiționați în prealabil în mediu apos în condiții cunoscute, cuplarea diazoderivatului cu o combinație cetonică enolizabilă, cu un derivat de 1- sau 2-naftol, cu 2-naftol sau cu un derivat de 1- sau 2-naftilamina, aleși dintre: acetoacetanilida, 2-clor-acetoacetanilida, 1-fenil-3-metil-5-pirazolona, acid (3',4'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona, acid 1-(2',5'-diclor-4'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona, acid 1-naftol-8-sulfonic, acid 1-naftol-4-sulfonic, acid 2-naftol-6-sulfonic, 1-acetilamino-7-naftol, 2-naftol, acid 1-naftilamino-4-sulfonic sau cu acid 2-naftilamino-6-sulfonic, în mediu de amestec etilenglicol-apă, la un raport volumetric de 1:1...1:5, acidularea a masei de reacție de la cuplare și tampo-
narea complexului de Cr 1:1 rezultat cu o soluție alcalină, apoi are lor complexarea secundară la pH = 8...11, în mediu

de amestec etilenglicol-apă, la un raport volumetric de 1:10...1:20, a complexului de Cr 1:1 obținut, cu un ligand aromatic incolor bidentat, alcalinizat cu o soluție de NaOH 40% și ales dintre: acidul salicilic sau acidul BON, la un raport molar complex 1:1 / ligand aromatic incolor bidentat cuprins între 1:1 și 1:1,5, masa de reacție rezultată în final fiind filtrată pentru îndepărtarea insolubilelor, iar apoi filtratul obținut este fie utilizat ca atare drept colorant sub formă de soluție stabilă la stocare, fie supus precipitării (salifierii, acidulării), suspensia obținută este filtrată, iar turta este spălată, uscată și măcinată.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- Coloranții azoici acizi complecși de Cr 1: 1, modificați cu liganzi incolori, prezintă solubilitate îmbunătățită în apă, apă alcalinizată și solvenți polari față de coloranții cunoscuți, acoperă întreaga gamă coloristică, prezintă o putere mare de colorare și de pătrundere și se obțin în condiții avantajoase din punctul de vedere economic, ecologic și al protecției muncii;

- Vopsirile cu acești coloranți sunt uniforme, strălucitoare, au o bună rezistență la lumină și la tratamente umido-termice. Aplicarea coloranților poate fi făcută prin vopsire din baie acidă la pH = 2,5...4, pe fibre proteice, fibre poliamidice și piele, neafectându-le proprietățile de rezistență;

- Vopsirea cu acești coloranți este avantajoasă atât din punct de vedere economic (desfășurându-se într-o singură etapă), cât și din punct de vedere ecologic, deoarece apele reziduale rezultate conțin mici cantități de coloranți și nu conțin crom trivalent liber, care ar polua efluenții.

Se dau în continuare 3 exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1. O cantitate de 18,9 g acid 2-aminofenol-4-sulfonic, condiționat în prealabil în condiții cunoscute într-un vas de reacție de 600 cc, se supune diazotării cu 7,1 g NaNO₂ în timp de 1,5 h, în mediu de amestec etilengli-

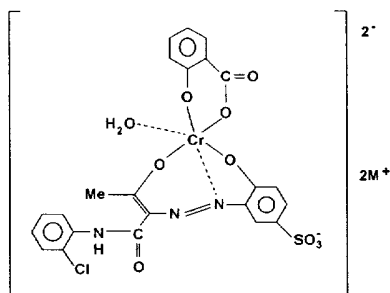
col-apă la un raport volumetric de 1:1. Sarea de diazoniu rezultată se supune cuplării într-un vas de reacție de 1:1. Sarea de diazoniu rezultată se supune cuplării într-un vas de reacție de 2000 cc cu 21,8 g 2-clor-acetoacetanilida, în mediu de amestec etilenglicol-apă la un raport volumetric de 1:1, la $pH = 8...9$, la temperatura de $15...20^{\circ}C$, în timp de 1,5 h.

Masa de reacție rezultată, încălzită și acidulată până la $pH < 2$, se supune complexării primare în condiții cunoscute, la $105^{\circ}C$ la presiunea atmosferică, iar după 24 h se diluează la dublu cu apa, se alcalinizează până la $pH = 6$ și se supune complexării secundare cu acid salicilic, într-un vas de reacție de 5000 cc, în mediu de amestec etilenglicol-apă, la un raport volumetric de 1:10, în timp de 2 h, la $pH = 8...9$, la temperatura de $100^{\circ}C$, la un raport molar complex 1:1/ligand aromatic incolor bidentat de 1:1.

După terminarea complexării secundare, masa de reacție alcalină fierbinte este diluată cu apa la dublu, este tamponată la $pH = 7$ cu 12 cc soluție HCl 32 %, după care este filtrată pentru îndepărtarea insolubilelor.

Filtratul rezultat, este fie utilizat ca atare drept colorant sub formă de soluție stabilă la stocare, fie colorantul final este izolat din sistem prin metode cunoscute, prezentându-se sub formă de pulbere brună, solubilă în apă.

Rezultă colorantul cu structura chimică de mai jos, care vopsește fibrele proteice, fibrele poliamidice și pielea, în nuanță galbenă. Vopsirile rezultate prezintă rezistențe bune la lumină și tratamente umido-termice.



în care: M reprezintă H sau Na.

Caracteristici produs:

- soluție: stabilitate timp de 6 luni de zile;

- pulbere: solubilitate de 10 g/l în apă la $90^{\circ}C$.

Exemplul 2. Într-un vas de dizolvare de 400 cc se introduc: 14,7 g 2-naftol, 50 cc apă, 120 cc etilenglicol și 12 g soluție NaOH 40%. Amestecul se încălzește la $60^{\circ}C$ și se menține 1 h, iar după dizolvarea completă a 2-naftolului se mai adaugă 1,5 g Na_2CO_3 , după care soluția se răcește la $40^{\circ}C$.

Într-un vas de reacție de 2000 cc se introduc 25 g acid 1-diazo-2-naftol-4-sulfonic, care se condiționează în prealabil în condiții cunoscute, în mediu apos la $pH=5$, la $25^{\circ}C$. Sarea de diazoniu se supune cuplării cu 2-naftol, în mediu de amestec etilenglicol-apă la un raport volumetric de 1:5, la $pH = 8...9$, la $40...45^{\circ}C$, în timp de 3 h.

Masa de reacție rezultată, încălzită și acidulată la $pH < 2$, se supune complexării primare în condiții cunoscute, iar după 3 h se diluează la dublu cu apa, se alcalinizează până la $pH=6$ și se supune complexării secundare cu acid BON, într-un vas de reacție de 5000 cc, în mediu de amestec etilenglicol-apă la un raport volumetric de 1:20, în timp de 2 h, la $pH=10$, la temperatura de $100^{\circ}C$, la un raport molar: complex 1:1/ligand aromatic incolor bidentat de 1:1,5.

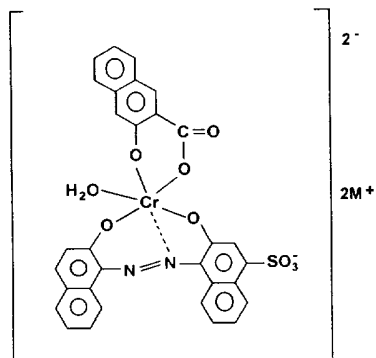
După terminarea complexării secundare, masa de reacție alcalină fierbinte este diluată la dublu cu apa și este tamponată la $pH = 7...7,5$ cu 10 cc soluție HCl 32%, după care este filtrată pentru îndepărtarea insolubilelor.

Filtratul rezultat, fie este utilizat ca atare sub formă de soluție stabilă la stocare, fie colorantul final este izolat din sistem prin metode cunoscute, prezentându-se sub formă de pulbere neagră solubilă în apă.

Rezultă colorantul cu structura chimică de mai jos, care vopsește fibrele proteice, fibrele poliamidice și pielea, în nuanță albastru-închis.

Vopsirile rezultate prezintă rezis

tențe bune la lumină și tratamente umido-termice.



în care: M reprezintă H sau Na.

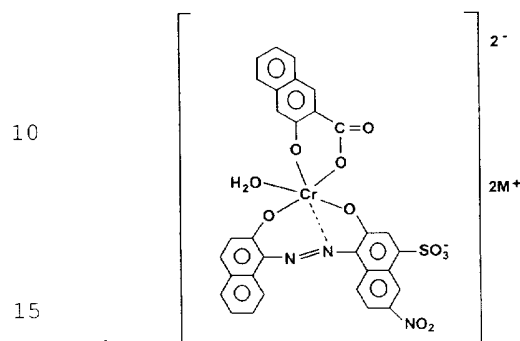
Caracteristici produs:

- soluție: stabilitate timp de 6 luni de zile;
- pulbere: solubilitate de 40 g/l în apă la 90°C.

Exemplul 3. Se lucrează ca în exemplul 2, cu deosebirea că:

- drept sare de diazoniu se utilizează acid 6-nitro-1-diazo-2-naftol-4-sulfonic;
- faza de cuplare se desfășoară la un raport volumetric etilenglicol-apă de 1: 3;
- faza de complexare primară durează 1 h, la 103°C;
- raportul molar complex 1:1/ligand aromatic incolor bidentat este de 1:1,2;
- la faza de complexare secundară raportul volumetric etilenglicol-apă este de 1:15.

Rezultă colorantul cu structura chimică de mai jos, care vopsește fibrele proteice, fibrele poliamidice și pielea, în nuanță negru. Vopsirile rezultate prezintă rezistențe bune la lumină și tratamente umido-termice.



în care: M reprezintă H sau Na.

Caracteristici produs:

- soluție: stabilitate timp de 6 luni de zile;
- pulbere: solubilitate de 20 g/l în apă la 90°C.

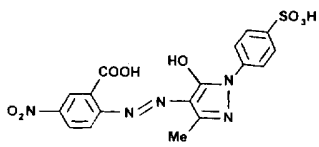
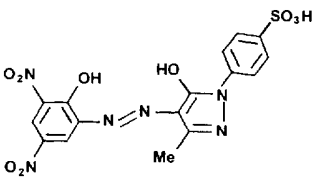
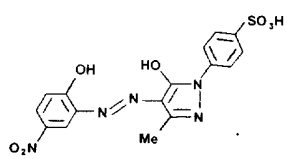
Întreaga gamă de coloranți, conform invenției, este solubilă în apă, apă alcalinizată și solvenți polari, ca de ex.: alcool metilic, alcool etilic, etilenglicol, monometilglicoleter, formamidă, N,N-dimetilformamidă.

În continuare, în tabelele 1...3 sunt prezentate exemple de structuri chimice de cromogeni azoici cu o grupă sulfonică (I), ce intră în componența coloranților azoici acizi complecși de Cr 1:1, modificați cu liganzi incolori, precum și nuanțele (II) pe care acești coloranți le dau pe lână și piele.

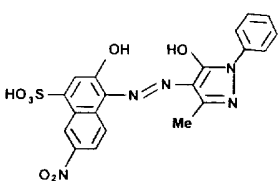
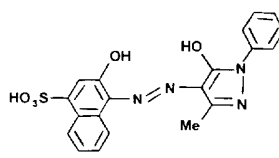
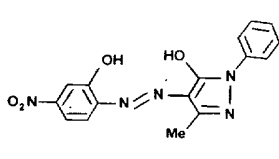
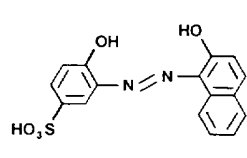
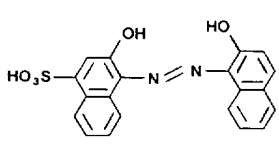
Tabelul 1

I	LÂNĂ / PIELE
	GALBEN
	GALBEN-ROȘCAT / GALBEN

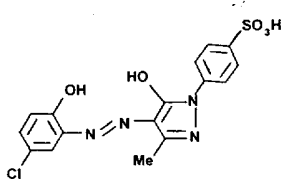
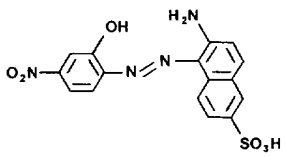
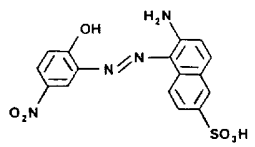
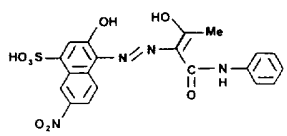
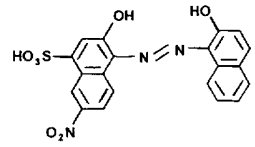
Tabelul 1 (continuare)

	GALBEN-ROȘCAT/ GALBEN-BRUN
	PORTOCALIU/ CUIVRE DESCHIS
	PORTOCALIU-BRUN/CUIVRE

Tabelul 2

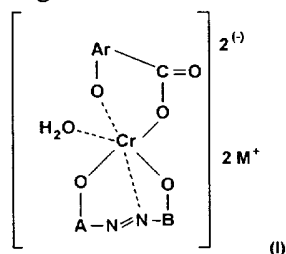
I	LÂNĂ / PIELE
	ROȘU-ALBĂSTR./ROȘU
	RUBINIU
	RUBINIU - ALBĂSTRUI
	VIOLET/ CORINT
	ALBASTRU ÎNCHIS / ALBASTRU

Tabelul 3.

I	LÂNĂ / PIELE
	ROȘU-GĂLBUI/ BRUN DESCHIS
	VERDE
	OLIV
	BRUN-GĂLBUI/ BRUN-ROȘCAT
	NEGRU/ GRI ÎNCHIS

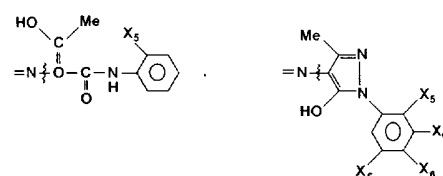
Revendicări

1. Coloranți azoici acizi complecși de Cr 1:1, modificați cu liganzi incolori, **caracterizați prin aceea că**, au formulă structurală generală I:

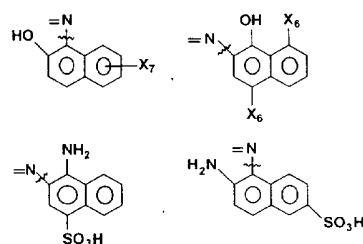


în care: Ar provine de la acidul 2-hidroxi-benzoic (salicilic) sau de la acidul 2-hidroxi-3-naftoic (BON), M reprezintă H sau Na, A provine de la o combinație cetonică enolizabilă, de la un derivat de 1 sau 2-naftol, de la 2-naftol, de la un

30 derivat de 1- sau 2-naftilamina, de forma:



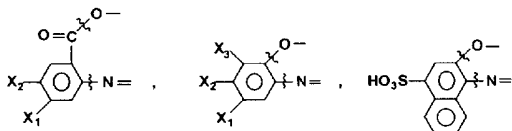
35



40

45 în care: X₅ poate fi H sau Cl, X₆ poate fi H sau SO₃H, cu condiția să nu fie identici, iar X₇ poate fi H sau NHCOCH₃ în poziția "8" față de grupa azoică, sau SO₃H în poziția "6" față de grupa azoică,

iar B provine de la acidul *orto*-aminobenzoic sau de la un derivat al său, de la *orto*-aminofenol sau de la un derivat al său, precum și de la un derivat de *orto*-aminonaftol, de forma:



în care: $X_1, X_3 = H$ când X_2 este NO_2 , X_2 este H când X_1 este NO_2 sau Cl și X_3 poate fi NO_2 sau SO_3H , $X_2, X_3 = H$ când X_1 poate fi SO_3H , SO_2NH_2 , NO_2 sau Cl , iar X_4 poate fi H , NO_2 sau Cl și se prezintă fie în stare lichidă, sub formă de soluție stabilă la stocare, fie în stare solidă, sub formă de pulbere, sunt solubili în apă, apă alcalinizată și solvenți polari, acoperă întreaga gamă coloristică de la galben la negru.

2. Procedeu de obținere a coloranților cu formula generală I prin diazotare, cuplare, complexare primară a colorantului *o,o'*-dihidroxiazoic cu o grupă sulfonică, complexare secundară a complexului de Cr 1:1, obținut cu un ligand aromatic incolor bidentat, cu sau fără izolarea din sistem a colorantului final, utilizând drept mediu de reacție atât la faza de diazotare, cât și la faza de cuplare, un amestec de etilenglicol-apă la un raport volumetric de 1:1...1:5, iar la faza de complexare primară un amestec de etilenglicol-apă la un raport volumetric de 1:2 ... 1:6, **caracterizat prin aceea că**, se supune complexării primare, în timp de 1...24 h, un colorant *o,o'*-dihidroxiazoic cu o grupă sulfonică, rezultat prin diazotarea acidului *orto*-aminobenzoic, substituit sau nesubstituit, sau a unui *orto*-aminofenol, substituit sau nesubstituit, sau a unui acid *o*-aminonaftol-*m*-sulfonic, condiționați în prealabil în condiții cunoscute și aleși dintre: acid antranilic, acid 4-nitro-antranilic, acid 5-nitro-antranilic, acid 4-clor-antranilic, acid

4-sulfo-antranilic, 2-aminofenol, 4-nitro-2-aminofenol, acid 4-nitro-2-aminofenol-6-sulfonic, 4-clor-2-aminofenol, acid 4-clor-2-aminofenol-6-sulfonic, 5-nitro-2-aminofenol, 2-aminofenol-4-sulfon-4-clor-2-aminofenol-6-sulfonic, 5-nitro-2-aminofenol, 2-aminofenol-4-sulfonamida, acid 2-aminofenol-4-sulfonic, 4,6-dinitro-2-aminofenol și acid 1-amino-2-naftol-4-sulfonic, cu nitrit de sodiu, sau prin utilizarea acidului 1-diazo-2-naftol-4-sulfonic, acidului 6-nitro-1-diazo-2-diazo-2-naftol-4-sulfonic sau acidului 6-clor-1-diazo-2-naftol-4-sulfonic, condiționați în prealabil în mediu apos în condiții cunoscute, cuplarea diazoderivatului cu o combinație cetonică enolizabilă, cu un derivat de 1- sau 2-naftol, cu 2-naftol sau cu un derivat de 1-sau 2-naftilamina, aleși dintre: acetoacetanilida, 2-clor-acetoacetanilida, 1-fenil-3-metil-5-pirazolona, acid 1-(3',4'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona, acid 1-(2',5'-diclor-4'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona, acid 1-naftol-8-sulfonic, acid 1-naftol-4-sulfonic, acid 2-naftol-6-sulfonic, 1-acetilamino-7-naftol, 2-naftol, acid 1-naftilamino-4-sulfonic sau cu acid 2-naftilamino-6-sulfonic, acidularea masei de reacție, de la cuplare și tamponarea complexului de Cr 1:1 rezultat cu o soluție alcalină, apoi complexul de Cr 1:1 obținut se supune complexării secundare la $pH = 8...11$, în mediu de amestec etilenglicol-apă la un raport volumetric de 1:10...1:20, cu un ligand aromatic incolor bidentat, alcalinizat cu o soluție de NaOH 40% și ales dintre: acidul salicilic sau acidul BON, la un raport molar complex 1:1/ligand aromatic incolor bidentat cuprins între 1:1 și 1:1,5, masa de reacție rezultată în final se filtrează pentru îndepărtarea insolubilelor, iar filtratul obținut se utilizează fie ca atare, drept colorant sub formă de soluție stabilă la stocare, fie se supune precipitării, după care se prelucrează prin metode cunoscute.

Președintele comisiei de examinare: **ing. Marin Elena**

Examinator: **chim. Gruia Amelia**





(12) **BREVET DE INVENȚIE**

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: 97-01245

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(22) Data de depozit: 04.07.1997

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(30) Prioritate:

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(87) Publicare internațională:
Nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
30.12.1998 BOPI nr. 12/1998

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 4486196; 4507125; GB 964.800;
US 4563193

(45) Data eliberării și publicării brevetului:
BOPI nr.

(71) Solicitant: INSTITUTUL DE CERCETĂRI CHIMICE - ICECHIM, BUCUREȘTI, RO;

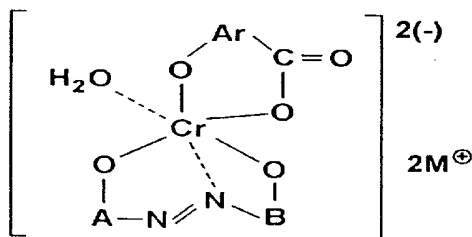
(73) Titular: INSTITUTUL DE CERCETĂRI CHIMICE - ICECHIM, BUCUREȘTI, RO;

(72) Inventatori: RUSE MIRCEA, BUCUREȘTI, RO; OPROIU LOTI CORNELIA, BUCUREȘTI, RO; RĂDIȚOIU
ALINA, BUCUREȘTI, RO; ALIFANTI CONSTANTIN, BUCUREȘTI, RO; PINTEA ANA,
BUCUREȘTI, RO; ROTARU LIDIA, BUCUREȘTI, RO;

(74) Mandatar:

(54) **COLORANȚI AZOICI ACIZI COMPLECȘI DE CROM 1:1,
MODIFICAȚI CU LIGANZI INCOLORI, ȘI PROCEDEU DE OBTINERE
A ACESTORA**

(57) **Rezumat:** Prezenta invenție are ca obiect coloranți azoici acizi complecși de Cr 1:1, modificați cu liganzi incolori, pentru vopsirea fibrelor proteice, fibrelor poliamidice și a pielii, și un procedeu de obținere a acestora. Coloranții conform invenției au formula structurală generală I:



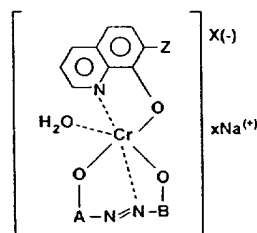
în care: M reprezintă H sau Na, iar Ar provine de la acidul salicilic sau acidul BON. Procedeu de obținere a acestor coloranți constă în complexarea primară, în timp de 1 - 24 h, a colorantului o,o'-dihidroxiazotic cu o grupă sulfonică, cuplarea diazoderivatului obținut cu o combinație cetonică enolizabilă, cu un derivat de 1- sau 2-naftol, cu 2-naftol sau cu un derivat de 1-sau 2-naftilamină; complexul de Cr 1:1 se supune complexării secundare în mediu de amestec etilenglicol-apă, la un raport volumetric de 1:10... 1:20, cu un ligand aromatic incolor, bidentat, alcalinizat, la un raport molar complex 1:1/ligand de 1:1... 1:1,5.

(I) Revendicări: 2

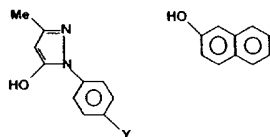


1

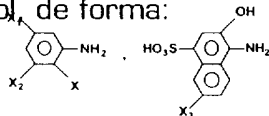
Prezenta invenție se referă la coloranți azoici acizi complecși de Cr 1:1 modificați cu liganzi incolori și la un procedeu de obținere a acestora, cu utilizări la vopsirea fibrelor proteice, fibrelor poliamidice și a pielii. Se cunosc coloranți azoici acizi complecși de Cr 1:1 modificați cu liganzi incolori, ce conțin o grupă sulfonică fie în structura colorantului monoazoic, fie în structura ligandului aromatic incolor, bidentat, după cum se prezintă în următoarea formulă generală:



în care: x poate fi 1 sau 2, Z poate fi H sau SO₃⁻, A provine de la o combinație cetonică enolizabilă sau de la 2-naftol, de forma:



în care: Y poate fi H sau SO₃H [GB 964800; US 4486196; 45070125], iar B provine de la acidul antranilic, de la un derivat de *orto*-aminofenol sau *orto*-aminonaftol, de forma:

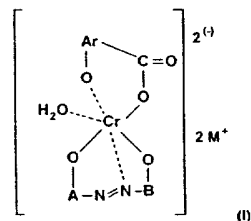


în care: X poate fi HO sau COOH, și anume: X este COOH când X₁, X₂ = H, X este OH când X₁ este NO₂ și X₂ este SO₃H, X este OH când X₁ poate fi NO₂ sau Cl și X₂ este H, iar X₃ poate fi H sau NO₂.

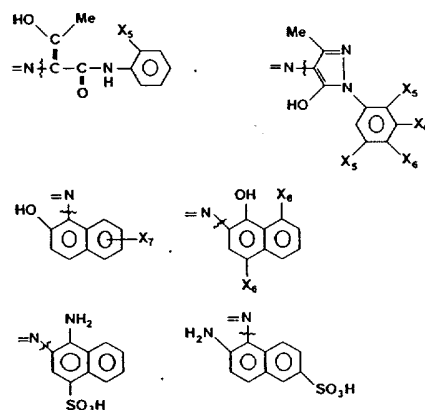
Acești coloranți prezintă o paletă coloristică de la galben-verzui până la negru. Ei se pot obține prin diazotare, cuplare, complexare primară a colorantului *o,o'*-dihidroxi-azoic, cu sau fără grupă sulfonică, complexare secundară a complexului de Cr 1:1 obținut cu un ligand aromatic incolor bidentat, cu sau fără grupă sulfonică, și izolare din sistem a colorantului final prin metode cunoscute.

2

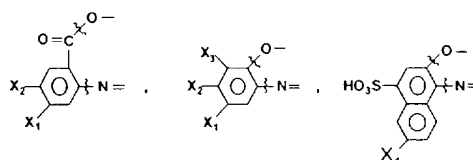
Coloranții conform invenției conștău în aceea că prezintă formula structurală generală I:



în care: Ar provine de la acidul 2-hidroxi-benzoic (salicilic) sau de la acidul 2-hidroxi-3-naftoic (BON), M reprezintă H sau Na, A provine de la o combinație cetonică enolizabilă, de la un derivat de 1- sau 2-naftol, de la un derivat de 1- sau 2-naftilamină, de forma:



în care: X₅ poate fi H sau Cl, X₆ poate fi H sau SO₃H, cu condiția ca aceștia să nu fie identici, iar X₇ poate fi H sau NHCOCH₃ în poziția "8" față de grupa azoică, sau SO₃H în poziția "6" față de grupa azoică, iar B provine de la acidul *orto*-aminobenzoic sau de la un derivat al său, de la *orto*-aminofenol sau de la un derivat al său precum și de la un derivat de *orto*-aminonaftol, de forma:



în care: X₁, X₃ = H când X₂ este NO₂, X₂ este H când X₁ este NO₂ sau Cl și X₃ poate fi NO₂ sau SO₃H, X₂, X₃ = H când X₁ poate fi SO₃H, SO₂NH₂, NO₂ sau Cl, iar X₄ poate fi H, NO₂ sau Cl, și se prezintă fie în stare lichidă sub formă de soluție stabilă la stocare, fie în stare solidă sub formă de pulbere, sunt solubili în apă, apă alcalinizată și solvenți polari, dau vopsiri uniforme și prezintă o largă

paletă coloristică, de la galben până la negru, și o putere mare de colorare și pătrundere în fibrele proteice, fibrele poliamidice și în piele.

Procedeu conform invenției constă în complexarea primară în mediu de amestec etilenglicol-apă, în condiții cunoscute, în timp de 1...24 h, în funcție de structura chimică a cromogenului de bază, a unui colorant *o,o'*-dihidroxi-azoic cu o grupă sulfonică, rezultat prin diazotarea acidului *orto*-aminobenzoic, substituit sau nesubstituit, sau a unui *orto*-aminofenol, substituit sau nesubstituit, sau a unui acid *o*-aminonaftol-*m*-sulfonic, condiționați în prealabil în condiții cunoscute și aleși dintre: acid antranilic, acid 4-nitro-antranilic, acid 5-nitro-antranilic, acid 4-clor-antranilic, acid 4-sulfo-antranilic, 2-aminofenol, 4-nitro-2-aminofenol, acid 4-nitro-2-aminofenol-6-sulfonic, 4-clor-2-aminofenol, acid 4-clor-2-aminofenol-6-sulfonic, 5-nitro-2-aminofenol 2-aminofenol-4-sulfonamida, acid 2-aminofenol-4-sulfonic, 4,6-dinitro-2-aminofenol și acid 1-amino-2-naftol-4-sulfonic, cu nitrit de sodiu, în mediu de amestec etilenglicol-apă, la un raport volumetric de 1:1... 1:5, sau prin utilizarea acidului 1-diazo-2-naftol-4-sulfonic, a acidului 6-nitro-1-diazo-2-naftol-4-sulfonic sau a acidului 6-clor-1-diazo-2-naftol-4-sulfonic, condiționați în prealabil în mediu apos în condiții cunoscute, cuplarea diazoderivatului cu o combinație cetonică enolizabilă, cu un derivat de 1- sau 2-naftol, cu 2-naftol sau cu un derivat de 1- sau 2-naftilamina, aleși dintre: acetoacetanilida, 2-clor-acetoacetanilida, 1-fenil-3-metil-5-pirazolona, acid (3'/4'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona, acid 1-(2',5'-diclor-4'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona, acid 1-naftol-8-sulfonic, acid 1-naftol-4-sulfonic, acid 2-naftol-6-sulfonic, 1-acetilamino-7-naftol, 2-naftol, acid 1-naftilamino-4-sulfonic sau cu acid 2-naftilamino-6-sulfonic, în mediu de amestec etilenglicol-apă, la un raport volumetric de 1:1...1:5, acidulare a masei de reacție de la cuplare și tampo- narea complexului de Cr 1:1 rezultat cu o soluție alcalină, apoi are lor complexa- rea secundară la pH = 8...11, în mediu

de amestec etilenglicol-apă, la un raport volumetric de 1:10...1:20, a complexu- lui de Cr 1:1 obținut, cu un ligand aro- matic incolor bidentat, alcalinizat cu o soluție de NaOH 40% și ales dintre: acidul salicilic sau acidul BON, la un raport molar complex 1:1 / ligand aro- matic incolor bidentat cuprins între 1:1 și 1:1,5, masa de reacție rezultată în final fiind filtrată pentru îndepărtarea insolubilelor, iar apoi filtratul obținut este fie utilizat ca atare drept colorant sub formă de soluție stabilă la stocare, fie supus precipitării (salifierii, acidulării), suspensia obținută este filtrată, iar turta este spălată, uscată și măcinată.

Invenția prezintă următoarele a- vantaje:

- Coloranții azoici acizi complecși de Cr 1: 1, modificați cu liganzi incolori, prezintă solubilitate îmbunătățită în apă, apă alcalinizată și solvenți polari față de coloranții cunoscuți, acoperă întreaga gamă coloristică, prezintă o putere mare de colorare și de pătrundere și se obțin în condiții avantajoase din punctul de vedere economic, ecologic și al protecției muncii;

- Vopsirile cu acești coloranți sunt uniforme, strălucitoare, au o bună rezis- tență la lumină și la tratamente umido- termice. Aplicarea coloranților poate fi făcută prin vopsire din baie acidă la pH = 2,5...4, pe fibre proteice, fibre poliamidi- ce și piele, neafectându-le proprietățile de rezistență;

- Vopsirea cu acești coloranți este avantajoasă atât din punct de vedere economic (desfășurându-se într-o singură etapă), cât și din punct de vedere eco- logic, deoarece apele reziduale rezultate conțin mici cantități de coloranți și nu conțin crom trivalent liber, care ar polua efluenții.

Se dau în continuare 3 exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1. O cantitate de 18,9 g acid 2-aminofenol-4-sulfonic, condiționat în prealabil în condiții cunoscute într-un vas de reacție de 600 cc, se supune diazotării cu 7,1 g NaNO₂ în timp de 1,5 h, în mediu de amestec etilengli-

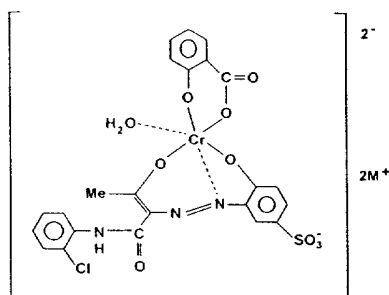
col-apă la un raport volumetric de 1:1. Sarea de diazoniu rezultată se supune cuplării într-un vas de reacție de 2000 cc cu 21,8 g 2-clor-acetoacetanilida, în mediu de amestec etilenglicol-apă la un raport volumetric de 1:1, la $pH = 8...9$, la temperatura de $15...20^{\circ}C$, în timp de 1,5 h.

Masa de reacție rezultată, încălzită și acidulată până la $pH < 2$, se supune complexării primare în condiții cunoscute, la $105^{\circ}C$ la presiunea atmosferică, iar după 24 h se diluează la dublu cu apa, se alcalinizează până la $pH = 6$ și se supune complexării secundare cu acid salicilic, într-un vas de reacție de 5000 cc, în mediu de amestec etilenglicol-apă, la un raport volumetric de 1:10, în timp de 2 h, la $pH = 8...9$, la temperatura de $100^{\circ}C$, la un raport molar complex 1:1/ligand aromatic incolor bidentat de 1:1.

După terminarea complexării secundare, masa de reacție alcalină fierbinte este diluată cu apa la dublu, este tamponată la $pH = 7$ cu 12 cc soluție HCl 32 %, după care este filtrată pentru îndepărtarea insolubilelor.

Filtratul rezultat, este fie utilizat ca atare drept colorant sub formă de soluție stabilă la stocare, fie colorantul final este izolat din sistem prin metode cunoscute, prezentându-se sub formă de pulbere brună, solubilă în apă.

Rezultă colorantul cu structura chimică de mai jos, care vopsește fibrele proteice, fibrele poliamidice și pielea, în nuanță galbenă. Vopsirile rezultate prezintă rezistențe bune la lumină și tratamente umido-termice.



în care: M reprezintă H sau Na.

Caracteristici produs:

- soluție: stabilitate timp de 6 luni de zile;

- pulbere: solubilitate de 10 g/l în apă la $90^{\circ}C$.

Exemplul 2. Într-un vas de dizolvare de 400 cc se introduc: 14,7 g 2-naftol, 50 cc apă, 120 cc etilenglicol și 12 g soluție NaOH 40%. Amestecul se încălzește la $60^{\circ}C$ și se menține 1 h, iar după dizolvarea completă a 2-naftolului se mai adaugă 1,5 g Na_2CO_3 , după care soluția se răcește la $40^{\circ}C$.

Într-un vas de reacție de 2000 cc se introduc 25 g acid 1-diazo-2-naftol-4-sulfonic, care se condiționează în prealabil în condiții cunoscute, în mediu apos la $pH = 5$, la $25^{\circ}C$. Sarea de diazoniu se supune cuplării cu 2-naftol, în mediu de amestec etilenglicol-apă la un raport volumetric de 1:5, la $pH = 8...9$, la $40...45^{\circ}C$, în timp de 3 h.

Masa de reacție rezultată, încălzită și acidulată la $pH < 2$, se supune complexării primare în condiții cunoscute, iar după 3 h se diluează la dublu cu apa, se alcalinizează până la $pH = 6$ și se supune complexării secundare cu acid BON, într-un vas de reacție de 5000 cc, în mediu de amestec etilenglicol-apă la un raport volumetric de 1:20, în timp de 2 h, la $pH = 10$, la temperatura de $100^{\circ}C$, la un raport molar: complex 1:1/ligand aromatic incolor bidentat de 1:1,5.

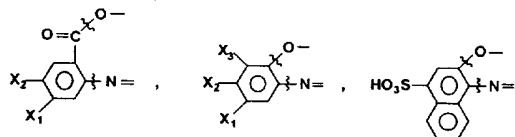
După terminarea complexării secundare, masa de reacție alcalină fierbinte este diluată la dublu cu apa și este tamponată la $pH = 7...7,5$ cu 10 cc soluție HCl 32%, după care este filtrată pentru îndepărtarea insolubilelor.

Filtratul rezultat, fie este utilizat ca atare sub formă de soluție stabilă la stocare, fie colorantul final este izolat din sistem prin metode cunoscute, prezentându-se sub formă de pulbere neagră solubilă în apă.

Rezultă colorantul cu structura chimică de mai jos, care vopsește fibrele proteice, fibrele poliamidice și pielea, în nuanță albastru-închis.

Vopsirile rezultate prezintă rezis

iar B provine de la acidul *orto*-aminobenzoic sau de la un derivat al său, de la *orto*-aminofenol sau de la un derivat al său, precum și de la un derivat de *orto*-aminonaftol, de forma:



în care: $X_1, X_3 = H$ când X_2 este NO_2 , X_2 este H când X_1 este NO_2 sau Cl și X_3 poate fi NO_2 sau SO_3H , $X_2, X_3 = H$ când X_1 poate fi SO_3H , SO_2NH_2 , NO_2 sau Cl , iar X_4 poate fi H , NO_2 sau Cl și se prezintă fie în stare lichidă, sub formă de soluție stabilă la stocare, fie în stare solidă, sub formă de pulbere, sunt solubili în apă, apă alcalinizată și solvenți polari, acoperă întreaga gamă coloristică de la galben la negru.

2. Procedeu de obținere a coloranților cu formula generală I prin diazotare, cuplare, complexare primară a colorantului *o,o'*-dihidroxiazoic cu o grupă sulfonică, complexare secundară a complexului de Cr 1:1, obținut cu un ligand aromatic incolor bidentat, cu sau fără izolarea din sistem a colorantului final, utilizând drept mediu de reacție atât la faza de diazotare, cât și la faza de cuplare, un amestec de etilenglicol-apă la un raport volumetric de 1:1...1:5, iar la faza de complexare primară un amestec de etilenglicol-apă la un raport volumetric de 1:2 ... 1:6, **caracterizat prin aceea** că, se supune complexării primare, în timp de 1...24 h, un colorant *o,o'*-dihidroxiazoic cu o grupă sulfonică, rezultat prin diazotarea acidului *orto*-aminobenzoic, substituit sau nesubstituit, sau a unui *orto*-aminofenol, substituit sau nesubstituit, sau a unui acid *o*-aminonaftol-*m*-sulfonic, condiționați în prealabil în condiții cunoscute și aleși dintre: acid antranilic, acid 4-nitro-antranilic, acid 5-nitro-antranilic, acid 4-clor-antranilic, acid

4-sulfo-antranilic, 2-aminofenol, 4-nitro-2-aminofenol, acid 4-nitro-2-aminofenol-6-sulfonic, 4-clor-2-aminofenol, acid 4-clor-2-aminofenol-6-sulfonic, 5-nitro-2-aminofenol, 2-aminofenol-4-sulfon-4-clor-2-aminofenol-6-sulfonic, 5-nitro-2-aminofenol, 5-nitro-2-aminofenol, și acid 1-amino-2-naftol-4-sulfonic, cu nitrit de sodiu, sau prin utilizarea acidului 1-diazo-2-naftol-4-sulfonic, acidului 6-nitro-1-diazo-2-diazo-2-naftol-4-sulfonic sau acidului 6-clor-1-diazo-2-naftol-4-sulfonic, condiționați în prealabil în mediu apos în condiții cunoscute, cuplarea diazoderivatului cu o combinație cetonică enolizabilă, cu un derivat de 1- sau 2-naftol, cu 2-naftol sau cu un derivat de 1-sau 2-naftilamina, aleși dintre: acetoacetanilida, 2-clor-acetoacetanilida, 1-fenil-3-metil-5-pirazolona, acid 1-(3'/4'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona, acid 1-(2',5'-diclor-4'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona, acid 1-naftol-8-sulfonic, acid 1-naftol-4-sulfonic, acid 2-naftol-6-sulfonic, 1-acetilamino-7-naftol, 2-naftol, acid 1-naftilamino-4-sulfonic sau cu acid 2-naftilamino-6-sulfonic, acidularea masei de reacție, de la cuplare și tamponarea complexului de Cr 1:1 rezultat cu o soluție alcalină, apoi complexul de Cr 1:1 obținut se supune complexării secundare la $pH = 8...11$, în mediu de amestec etilenglicol-apă la un raport volumetric de 1:10...1:20, cu un ligand aromatic incolor bidentat, alcalinizat cu o soluție de NaOH 40% și ales dintre: acidul salicilic sau acidul BON, la un raport molar complex 1:1/ligand aromatic incolor bidentat cuprins între 1:1 și 1:1,5, masa de reacție rezultată în final se filtrează pentru îndepărtarea insolubilelor, iar filtratul obținut se utilizează fie ca atare, drept colorant sub formă de soluție stabilă la stocare, fie se supune precipitării, după care se prelucrează prin metode cunoscute.

Președintele comisiei de examinare: **ing. Marin Elena**

Examinator: **chim. Gruia Amelia**

