

2

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

56723

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 11.XII.1965 (P 111 999)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 15.I.1969

Kl. 22 a, f 43/00

MPK C 09 b h3100

UKD

Twórca wynalazku: Stanisław Pizoń

Właściciel patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania barwników azowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania barwników azowych do barwienia wełny, jedwabiu naturalnego i włókien poliamidowych w zakresie barw od zielonkawożółtej poprzez pomarańczowe czerwienie do ciemnych brunatów i czerni.

Otrzymywane sposobem według wynalazku barwniki są pochodnymi kwasów o-aminoarylokarboksylowych o ogólnym wzorze 1, w którym A oznacza rodnik aromatyczny pochodny benzenu, naftalenu, antracenu lub inny rodnik aromatyczny względnie heterocykliczny, mogący zawierać jako podstawniki atomy chlorowców, grupy nitrowe, karboksyarylowe i karboksyalkilowe oraz grupy sulfonowe i karboksylowe, X oznacza resztę składnika biernego, a Y oznacza resztę fenyłową, dwufenyłową lub naftyłową, ewentualnie podstawioną przez grupy alkilowe, alkoksylowe, arylooksylowe, alkiloaminowe, aryloaminowe, benzoiloaminowe, dwualkylsulfamylowe, dwuarylosulfamylowe, nitrowe, atomy chlorowców oraz grupy sulfonowe i karboksylowe, przy czym ugrupowanie $-N=N-X$ występuje w rodniku A w położeniu orto w stosunku do ugrupowania $-CO-NH-Y$.

Barwniki azowe o takiej budowie nie były dotychczas znane. Otrzymuje się je sposobem według wynalazku ze znanych związków typu arylotriazonu o ogólnym wzorze 2, w którym A i Y posiadają wyżej podane znaczenia, przy czym grupa karbonylowa oraz atom azotu pierścienia triazonowego występują w rodniku A w położeniu orto

2

w stosunku do siebie. Związki te poddaje się w środowisku wodnym, słabo kwaśnym od kwasów organicznych takich, jak kwas octowy, mlekowy itp., w obecności składników biernych, reakcji otworzenia pierścienia triazonowego. Reakcja ta przebiega najkorzystniej w temperaturze podwyższonej, ewentualnie do temperatury wrzenia.

W takich warunkach powstaje, jako produkt przejściowy, wodorotlenek dwuazowy o ogólnym wzorze 3, w którym A i Y posiadają wyżej podane znaczenia. Reakcja otworzenia pierścienia triazonowego jest w tych warunkach procesem odwracalnym i w przypadku nieobecności w środowisku reakcji składnika biernego następuje natychmiast cyklizacja wodorotlenku dwuazowego o wzorze 3 do związku pierwotnego o wzorze 2. W obecności składnika biernego występujący w tych warunkach w środowisku reakcji in statu nascendi wodorotlenek dwuazowy o wzorze 3 wchodzi w reakcję sprzęgania ze składnikiem biernym, tworząc barwnik azowy o wzorze 1.

Otrzymane sposobem według wynalazku barwniki o wzorze 1 charakteryzują się tym, że w skład ich cząsteczki wchodzi cała cząsteczka arylotriazonu o wzorze 2.

Jako składniki bierne mogą być stosowane związki aromatyczne lub heterocykliczne, zawierające grupy hydroksylowe o działaniu aktywującym, jak 1-fenilo-3-metylopirazonol-5 i jego pochodne, 1- i 2-hydroksynaftaleny, m-dwuhydroksybenzen, m-

-aminohydroksybenzen, kwas 2-naftolo-6-sulfonowy, kwas 1-naftolo-4-sulfonowy, kwas 2-amino-8-naftolo-6-sulfonowy, kwas 2-amino-5-naftolo-7-sulfonowy, kwas 1-amino-8-naftolo-3,6-dwusulfonowy, kwas 1,8-dwuhydroksy-3,6-naftalenodwusulfonowy, kwas 2,8-dwuhydroksy-6-naftalenosulfonowy lub zawierające grupy aminowe o działaniu aktywującym, jak 1-amino-3-metylobenzen, 1-amino-2,4-dwumetylobenzen, 1-amino-2-metoksy-5-metylobenzen, 1-aminonaftalen i inne.

Barwniki otrzymane sposobem według wynalazku odznaczają się dużym powinowactwem do włókien wełnianych, z jedwabiu naturalnego i poliamidowych, barwiąc je w środowisku kwaśnym od kwasów organicznych takich, jak mrówkowy, octowy, mlekowy itp. Uzyskane wybarwienia posiadają wysokie odporności na światło, tarcie i czynniki mokre.

Sposób według wynalazku wyjaśniają następujące przykłady:

Przykład I. 0,05 gramocząsteczki 3'-chlorofenilo-7-sulfobenzotriazonu i 0,05 gramocząsteczki 1-(p-sulfofenilo)-3-karboksypirazolonu-5 rozpuszcza się w 500 ml wody z dodatkiem 10 ml stężonego kwasu mlekowego i ogrzewa powoli do temperatury wrzenia. Czas ogrzewania wynosi około 5 godzin. Utworzony żółty barwnik wysala się solą kuchenną na gorąco. Po oziębieniu barwnik odsąca się i suszy. Barwi on wełnę, jedwab naturalny i włókna poliamidowe z kąpieli kwaśnej od kwasu octowego na kolor jasnożółty.

Przykład II. 0,05 gramocząsteczki 3'-chlorofenilo-7-sulfobenzotriazonu i 0,05 gramocząsteczki 2-hydroksynaftalenu rozpuszcza się w 1 l wody z dodatkiem 10 ml stężonego kwasu mlekowego i ogrzewa do temperatury wrzenia, utrzymując w tej temperaturze do całkowitego przereagowania. Po zakończeniu reakcji masę reakcyjną oziębia się i wykrystalizowuje pomarańczowy barwnik odsąca się i suszy. Barwi on wełnę, jedwab naturalny i włókna poliamidowe z kąpieli kwaśnej od kwasu octowego na kolor pomarańczowy.

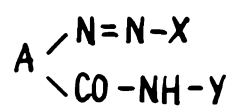
Przykład III. 0,05 gramocząsteczki 3'-chlorofenilo-7-sulfobenzotriazonu i 0,05 gramocząsteczki kwasu 1,8-dwuhydroksy-3,6-naftalenodwusulfonowego rozpuszcza się w 500 ml wody z dodatkiem 10 ml stężonego kwasu mlekowego i ogrzewa powoli do temperatury wrzenia. Ogrzewanie trwa około 5 godzin. Utworzony czerwony barwnik wysala się solą kuchenną na gorąco. Po oziębieniu barwnik odsąca się i suszy. Barwi on wełnę, jedwab naturalny i włókna poliamidowe z kąpieli kwaśnej od kwasu octowego na kolor jaskrawo-

czerwony (eozynowy). Wybarwienia można utrwaląć na włóknie solami metali.

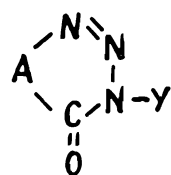
Przykład IV. 0,05 gramocząsteczki 3'-chlorofenilo-7-sulfobenzotriazonu i 0,05 gramocząsteczki 1-amino-2-metoksy-5-metylobenzenu rozpuszcza się w 1 l wody z dodatkiem 50 ml kwasu octowego lodowatego i 15 g krystalicznego octanu sodowego i ogrzewa do temperatury wrzenia, utrzymując w tej temperaturze do całkowitego przereagowania. Po oziębieniu wydzielony czerwony barwnik odsąca się i suszy. Barwi on wełnę, jedwab naturalny i włókna poliamidowe z kąpieli kwaśnej od kwasu octowego na kolor czerwony. Wybarwienia te można, po traktowaniu na włóknie kwasem azotowym, utrwaląć za pomocą wtórnego sprzęgania z odpowiednimi składnikami biernymi, przy czym występują charakterystyczne zmiany barwy.

Zastrzeżenia patentowe

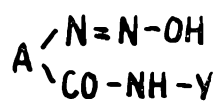
1. Sposób wytwarzania barwników azowych pochodnych aryliidów kwasu o-aminoarylokarboksylowego o ogólnym wzorze 1, w którym A oznacza rodnik aromatyczny pochodny benzenu, naftalenu, antracenu lub inny rodnik aromatyczny względnie heterocykliczny, mogący zawierać jako podstawniki atomy chlorowców, grupy nitrowe, karboksyarylowe i karboksyalkilowe oraz grupy sulfonowe i karboksylowe, Y oznacza resztę fenyłową, dwufenylową lub naftyłową, ewentualnie podstawione przez grupy alkilowe, alkoksylowe, arylooksyłowe, alkioloaminowe, aryloaminowe, benzoiloaminowe, dwualkiłosulfamylowe, dwuaryłosulfamylowe, nitrowe, atomy chlorowców oraz grupy sulfonowe i karboksylowe, przy czym ugrupowanie $-N=N-X$ występuje w rodniku A w położeniu orto w stosunku do ugrupowania $-CO-NH-Y$, a X oznacza resztę składnika biernego, **znamienny tym**, że arylotriazon o wzorze ogólnym 2, w którym A i Y mają wyżej podane znaczenia, przy czym grupa karbonylowa oraz atom azotu pierścienia triazonowego występują w rodniku A w położeniu orto w stosunku do siebie, poddaje się reakcji ze składnikiem biernym w środowisku kwaśnym, korzystnie w temperaturze podwyższonej, ewentualnie do temperatury wrzenia.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w środowisku wodnym, słabo kwaśnym od kwasów organicznych takich, jak kwas octowy, mlekowy.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że jako składnik bierny stosuje się związki aromatyczne lub heterocykliczne, podstawione grupami hydroksylowymi lub aminowymi.



Wzór 1.



Wzór 2.



Wzór 3.