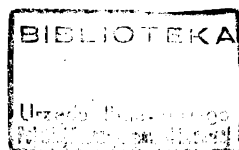


3 sierpnia 1931 r.

C096 45/28

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 13763.

Kl. 22 a ~~45~~/28

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
(Frankfurt n. M., Niemcy).

Sposób otrzymywania substancyjnych zawierających miedź barwników o-karboksyzowych.

Zgłoszono 27 marca 1930 r.

Udzielono 12 maja 1931 r.

Stwierdzono, że otrzymuje się cenne związki miedziowe substancyjnych barwników o-karboksy-azowych, działając środkami oddającymi miedź, np. siarczanem miedzi, octanem miedzi lub drobno sproszkowaną miedzią metaliczną i t. d., na barwniki azowe, dające się otrzymać za pomocą sprzęgania czteroazowanego kwasu 4.4'-dwuaminodwufenylo-3.3' - dwukarbonowego z dwiema jednakowymi lub różnymi cząsteczkami takich kwasów aryloamino- lub aroyloaminonaftolosulfonowych, w których reszta aryłowa lub aroyłowa jest podstawiona w jakikolwiek bądź sposób grupami, jak np. $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OCH}_2\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, czyniącymi związki te rozpuszczalnymi w wodzie.

Można również postępować i w ten sposób, iż sprzęganie barwnika, niezbędne do wytworzenia powyższych barwników azowych, przeprowadza się w obecności środków oddających miedź, jak np. wodorotlenku miedzi i t. d.

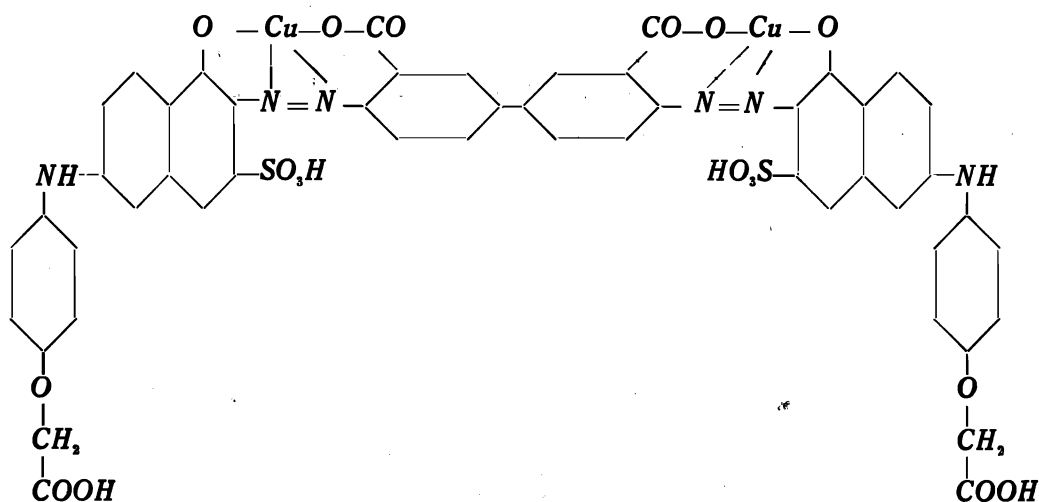
Dalsza odmiana tego sposobu polega na tem, że związki miedziowe wspomnianych barwników o-karboksyzowych otrzymuje się, tworząc kąpiel farbiarską z barwników o-karboksyzowych z dodatkiem środków oddających miedź.

Otrzymane według wynalazku związki miedziowe posiadają bardzo dobrą rozpuszczalność: ciągną one, np. z kąpeli, zawierającej sól glauberską i sodę, na włókna roślinne w odcieniach od czerwono-fioletowych

do niebieskich. Otrzymane zabarwienia odznaczają się czystymi odcieniami; przewyższają one pod względem swej trwałości i odporności znane dotychczas związki miedziowe substancywnych azobarwników.

Przykład I. 1072 części wagowe azobarwnika, otrzymanego z 1 cząsteczki molowej kwasu 4,4'-dwuaminodwufenylo-3,3'-dwukarbonowego i 2 cząsteczek molowych kwasu 7'-sulfo-5'-oksy-2'-naftylo-4-aminofenoksy-octowego, rozpuszcza się w 20000

cz. wag. wody. Mieszając, zakwasza się roztwór słabo kwasem octowym i dodaje w temperaturze 80°C roztwór 280 cz. wag. krystalicznego siarczanu miedzi w dziesięciokrotnej ilości wody. Po dwugodzinnem ogrzewaniu do 70—80°C całkowicie wydzielony barwnik odsącza się i zapomocą sody przeprowadza w sól sodową. Tę ostatnią z jej roztworu wodnego wysala się solą kuchenną, prasuje i suszy. Zawierający miedź barwnik o wzorze:



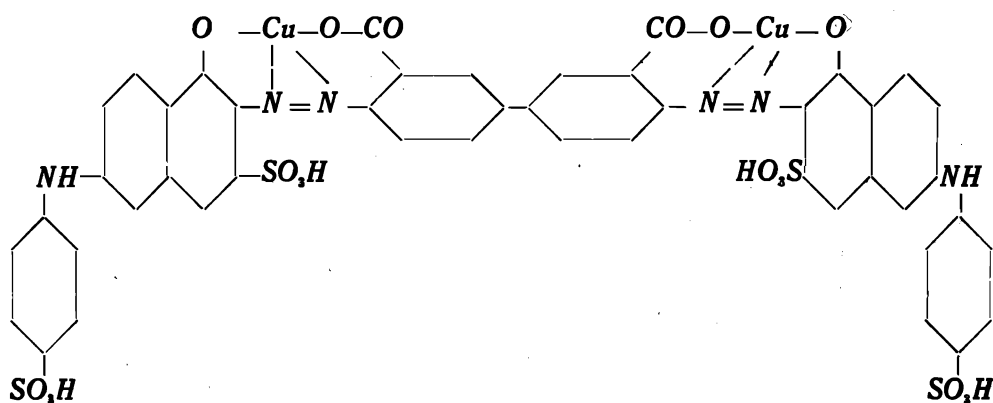
przedstawia łatworozpuszczalny w wodzie, ciemny proszek o połysku metalicznym i ciągnie na włókno roślinne z kąpieli zawierającej sól glauberską i sodę w odcieniach fioletowych. Otrzymane zabarwienia odznaczają się oprócz czystego odcienia odpornością przy prasowaniu materiałów oraz są bardzo odporne na działanie alkaliów i światła.

Związek miedziowy barwnika, otrzymanego z 1 cząsteczki molowej kwasu 4,4'-dwuamino-dwufenylo-3,3'-dwukarbonowego i 2 cząsteczek molowych kwasu 7'-sulfo-5'-oksy-2'-naftylo-4-aminofenylotioliglikolowego, daje nieco bardziej niebieskie odcienie o takiej samej odporności. Zapomocą otrzymanych w sposób podobny miedziowych związków barwników z 1 cząsteczki molo-

wej czteroazowanego kwasu 4,4'-dwuaminodwufenylo-3,3'-dwukarbonowego i 2 różnych cząsteczek molowych kwasów 7'-sulfo-5'-oksy-2'-naftyloaminoarylooksyoctowych względnie aryliotioliglikolowych otrzymuje się podobne odcienie barwne o takiej samej odporności; w ten sposób np. niebieskie zabarwienie o odcieniu czerwonym na włóknach roślinnych otrzymuje się zapomocą związków miedziowych w dowolnej kolejności utworzonych azobarwników z 1 cząsteczki molowej kwasu 4,4'-dwuaminodwufenylo-3,3'-dwukarbonowego, 1 cząsteczki molowej kwasu 7'-sulfo-5'-oksy-2'-naftylo-4-amino-2-metylo- (lub 2-chloro) fenoksyoctowego i 1 cząsteczki molowej kwasu 7'-sulfo-5'-oksy-2'-naftylo-4-aminofenoksyoctowego. Podobne, zawiera-

jące miedź barwniki, które zamiast reszty kwasu arylooksyoctowego zawierają resztę kwasu arylooksy- β -propionowego dają również zabarwienia o podobnych odcieniach barwnych i takiej samej trwałości. Do wprowadzenia miedzi mogą również służyć inne oddające miedź środki, jak np. drobnosproszkowana miedź metaliczna i t. d.

Przykład II. Do roztworu 790 cz. wag. kwasu 2-(4'-sulfofenyloamino)-5-oksynaftaleno-7-sulfonowego w 10000 cz. wag. wody

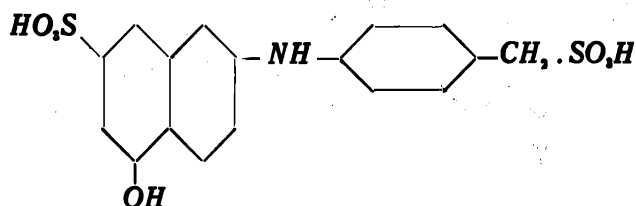


wydziela się z roztworu za pomocą soli kuchennej.

W tem połączeniu kwas 2-(4'-sulfofenyloamino)-5-oksynaftaleno-7-sulfonowy można między innymi zastąpić dwiema jednakowymi lub różnymi cząsteczkami mo-

i 400 cz. wag. sody dodaje się, mieszając, roztwór zawierający 400 cz. wag. siarczanu miedzi w pięciokrotnej ilości wody. Do otrzymanej zawiesiny wlewa się, ochładzając, roztwór czteroazotowazwiązku z 272 cz. wag. kwasu 4,4'-dwuaminodwufenylo-3,3'-dwukarbonowego i odsącza po ukończeniu sprzęganiu i rozcieńczeniu gorącą wodą od niezmienionego wodorotlenku miedziowego, który wygotowuje się jeszcze kilkakrotnie w gorącej wodzie. Zawierający miedź barwnik o wzorze:

lowemi kwasów 2-aryloamino-5-oksynaftaleno-7-sulfonowych, zawierających w reszcie arylowej sulfogrupy, np. kwasem 7'-sulfo-5'-oksy-2'-naftylo-4-aminobenzylu - ω -sulfonowym o wzorze:



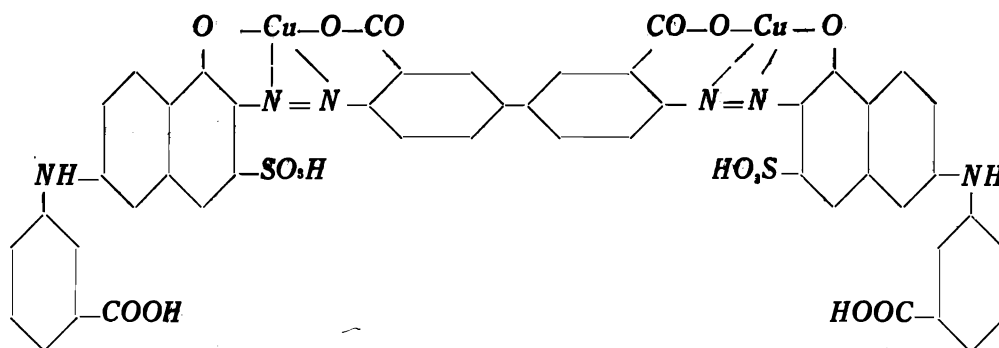
i podobnymi związkami, bez zmiany dobrej odporności i czystości barw wytworzonych związków miedziowych. Miedziowanie można przeprowadzić również w sposób podany w przykładzie I w gotowym barw-

niku, lub według innych znanych metod miedziowania.

Przykład III. Stosując sposób miedziowania według przykładu I do azobarwnika, dającego się otrzymać przez połączenie

1 cząsteczki molowej kwasu 4,4'-dwuamino-
dwufenylo-3,3'-dwukarbonowego z 2 czą-
steczkami molowymi kwasu 2(3'-karboksy-

fenyloamino)-5-oksynaftaleno-7-sulfonowe-
go, otrzymuje się związek miedziowy o
wzorze:

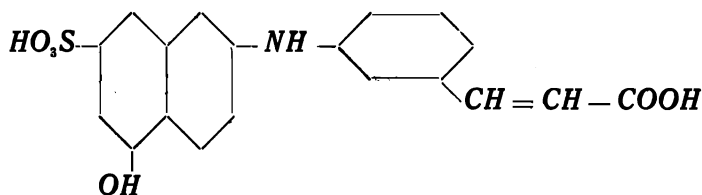


który ciągnie na włókna roślinne w moc-
nych i klarownych niebieskich kolorach o
odcieniu czerwonym. Zabarwienie wykazu-
je również wspomnianą w powyższych
przykładach dobrą odporność.

Podobne barwniki otrzymuje się, dzia-
łając oddającymi miedź związkami na azo-
barwniki, otrzymane zapomocą sprzęgania
czteroazowanego kwasu 4,4'-dwuaminodwu-
fenylo-3,3'-dwukarbonowego z dającymi
się otrzymać w sposób zwykły według spo-
sobu dwusiarczynowego produktami kon-
densacji kwasu 2-amino-5-oksynaftaleno-7-
sulfonowego, względnie kwasu 1,6-dwu-

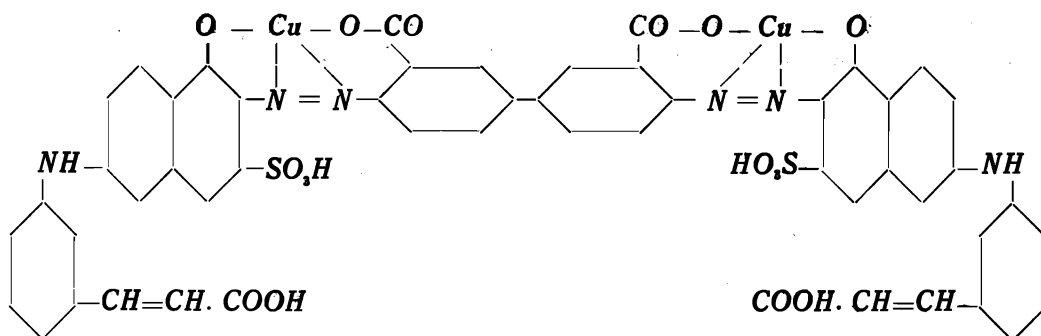
oksy-naftaleno-3-sulfonowego i aminoben-
zonitrilów, jak np. 3-aminobenzonitrilu; o-
trzymane w ten sposób związki prawdopo-
dobnie są arylowanymi kwasami 2-amino-
5-oksynaftaleno-7-sulfonowymi, zawierają-
cymi w reszcie aryłowej resztę karbamido-
wą (-CONH₂).

Przykład IV. Kąpiel farbiarską wytwa-
rza się z 2% azobarwnika otrzymanego z
1 cząsteczki czteroazowanego kwasu 4,4'-
dwuaminodwufenylo-3,3'-dwukarbonowego i
2 cząsteczek molowych kwasu 7'-sulfo-5'-
oksy-2'-naftylo-3-aminocynamonowego o
wzorze:



0,2% siarczanu miedzi, 20% siarczanu so-
dowego i 2% sody. Do otrzymanej w ten
sposób kąpeli o temperaturze 40—50°C
wkłada się bawełnę, poczem kąpiel dopro-
wadza się powoli do wrzenia i w tempera-
turze tej utrzymuje towar w ciągu 1/2—1 go-

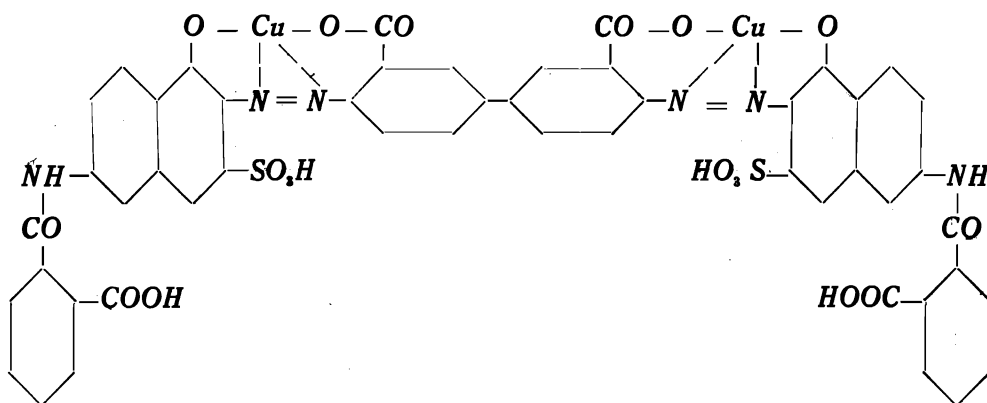
dziny. Po płókanu i suszeniu otrzymuje
się niebieskofioletowe zabarwienie o wy-
bitnej trwałości przy prasowaniu i odpor-
ności na działanie alkaliów i światła.
Barwnik ten, o wzorze:



jak i większość dających się otrzymać według powyższego sposobu barwników, nadaje się również bardzo do farbowania półwełny. Analogiczne, zawierające miedź produkty końcowe otrzymuje się również, miedziując (traktując środkami oddającymi miedź) według podanego w przykładzie I lub II sposobu barwnik otrzymany z 1 cząsteczki molowej czteroazowanego kwasu 4.4'-dwuaminodwufenylo-3.3'-dwukarbonowego i 2 cząsteczek molowych kwasu 7'-sulfo-5'-oksy-2'-naftylo-3 - aminocynamonowego.

Przykład V. 920 cz. wag. barwnika otrzymanego z 1 cząsteczki molowej czteroazowanego kwasu 4.4'-dwuaminodwufenylo-3.3'-dwukarbonowego i 2 cząsteczek mo-

lowych kwasu 2(2'-karboksybenzoyloamino)-5-oksynaftaleno-7-sulfonowego (dającego się otrzymać przez zadanie w wodnym roztworze w obecności octanu sodowego kwasu 2-amino-5-oksynaftaleno-7-sulfonowego bezwodnikiem kwasu ftalowego; otrzymuje się szary proszek, bardzo łatwo rozpuszczalny w wodzie, alkaliach i rozcieńczonych kwasach mineralnych) rozpuszcza się w 20000 cz. obj. wody i nieznacznej ilości sody. Mieszając, zakwasza się powstały roztwór kwasem octowym i dodaje roztwór 300 cz. wag. krystalicznego siarczanu miedzi w pięciokrotnej ilości wody. Po dwugodzinnem ogrzewaniu do 70—80°C odsącza się całkowicie wydzielony barwnik o wzorze:

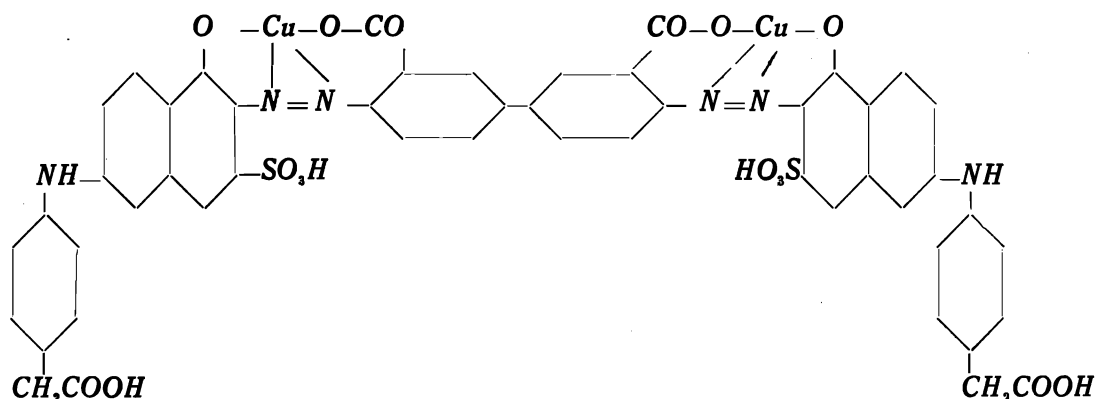


i zapomocą sody przeprowadza w jego sól sodową. Barwi on włókna roślinne z kąpieli, zawierającej sól glauberską i sodę na odcienie fioletowe; trwałość jego jest wybitna.

Przykład VI. Stosując sposób miedziowania według przykładu I do barwnika, dającego się otrzymać zapomocą sprzęgania 1 cząsteczki molowej czteroazowanego kwasu 4.4'-dwuaminodwufenylo-3.3'-dwu-

karbonowego z 2 cząsteczkami molowymi kwasu 7'-sulfo-5'-oksy-2'-naftylo-4-amino-

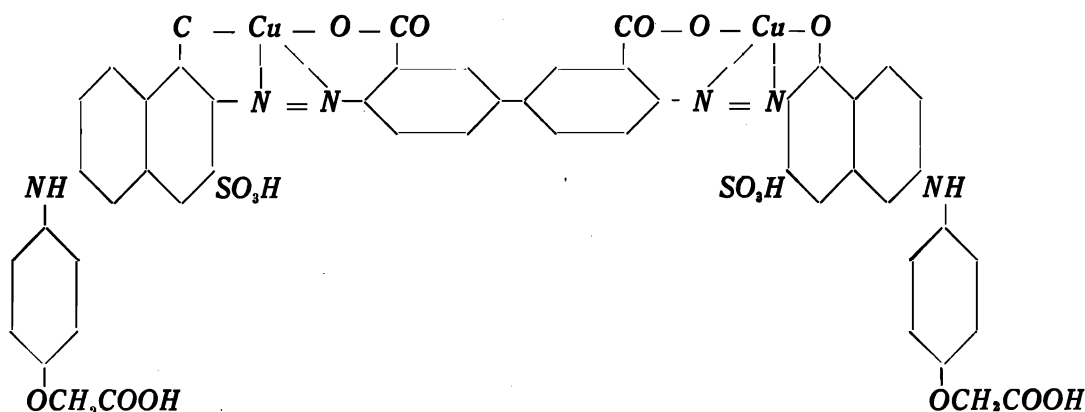
fenylooctowego, otrzymuje się związek miedziowy o wzorze



ciągnący na włókno roślinne w fioletowo-niebieskich odcieniach. Otrzymany w ten sam sposób związek miedziowy barwnika z 1 cząsteczki molowej czteroazowanego kwasu 4,4'-dwuaminodwufenylo-3,3'-dwukarbonowego i 2 cząsteczek kwasu 7'-sulfo-5'-oksy-2'-naftylo-4-aminohydrocynamonowego daje podobne i tak samo trwałe odcienie barwne.

Przykład VII. 1072 cz. wag. azobarwnika, otrzymanego z 1 cząsteczki molowej czteroazowanego kwasu 4,4'-dwuaminodwu-

fenylo-3,3'-dwukarbonowego, 1 cząsteczki kwasu 7'-sulfo-5'-oksy-2'-naftylo-4-aminofenoksyoctowego i 1 cząsteczki molowej kwasu 6'-sulfo-8'-oksy-2'-naftylo-4-aminofenoksyoctowego, rozpuszcza się w 20000 cz. wag. wody. Otrzymany roztwór zakwasza się kwasem octowym i w temperaturze 70—80°C dodaje roztwór 300 cz. wag. siarczanu miedzi w pięciokrotnej ilości wody. Po dwugodzinnem ogrzewaniu całkowicie wydzielony barwnik o wzorze:

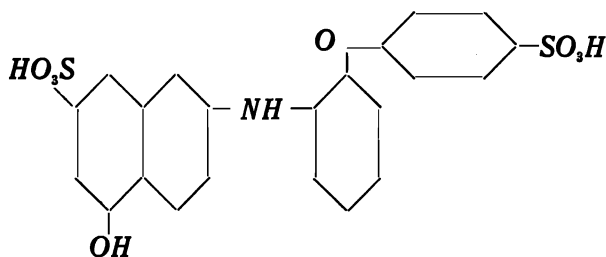


odsącza się i zapomocą sody przeprowadza go w sól sodową. Otrzymany barwnik

barwi włókna roślinne fioletowo o odcieniu brunatnym.

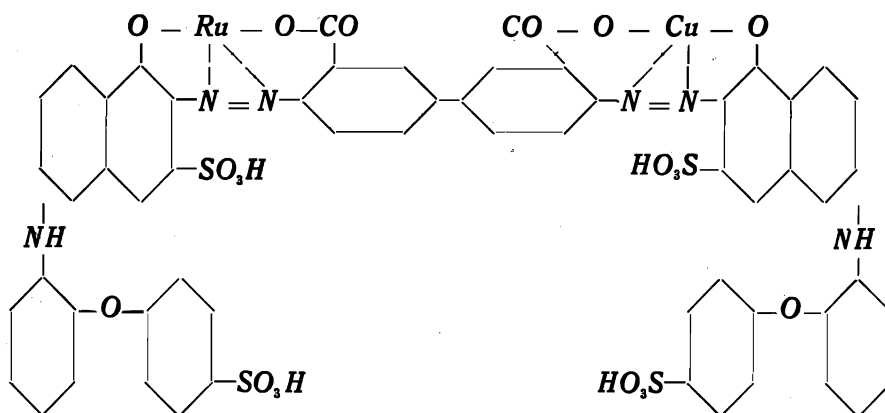
Przykład VIII. 1270 cz. wag. azobarwnika, otrzymanego z 1 cząsteczki molowej kwasu 4,4'-dwuaminodwufenylo-3,3'-dwukarbonowego i 2 cząsteczek molowych kwa-

su 7''-sulfo-5''-oksy-2''-naftylo-2'-amino-1.1'-dwufenyloetero-4- kwasu sulfonowego o wzorze:



rozpuszcza się w 20000 cz. wag. wody. Po zakwaszeniu powstałego roztworu kwasem octowym, mieszając, dodaje się roztwór 300 cz. wag. siarczanu miedzi w pięciokrot-

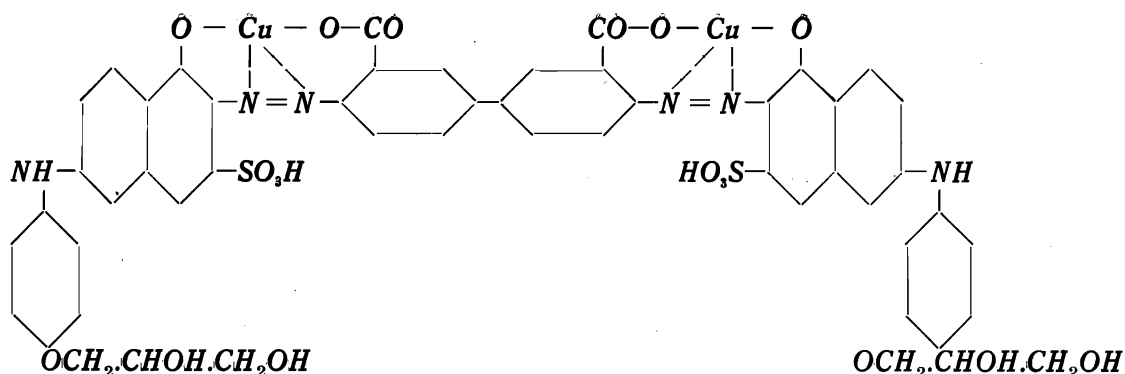
nej ilości wody i ogrzewa się dwie godziny do 70 — 80°C. Po upływie tego czasu od-dwufenyloetero-4- kwasu sulfonowego o wzorze:



i przeprowadza go w sól sodową. Związek ten przedstawia proszek, który łatwo rozpuszcza się w wodzie, barwiąc ją na kolor fioletowy; ciągnie na włókna roślinne z zawierającej sól glauberską i sodę kąpieli w barwach fioletowych o odcieniach niebieskich o wybitnej trwałości przy prasowaniu i odporności na działanie światła.

Przykład IX. Stosując sposób miedzio-

wania według przykładu I do azobarwnika, dającego się otrzymać zapomocą sprzęgania 1 cząsteczki czteroazowanego kwasu 4,4'-dwuaminodwufenylo-3,3'-dwukarbonowego z 2 cząsteczkami molowymi eteru 7'-sulfo-5'-oksy-2'-naftylo-4-aminofenolo-glicerynowego, otrzymuje się barwnik o wzorze:



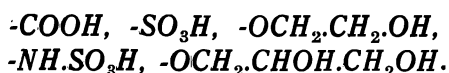
ciągnący na włókna roślinne w barwach niebieskich o odcieniach czerwonych.

Podobne barwniki otrzymuje się, stosując zamiast eteru 7'-sulfo-5'-oksy-2'-naftylo-4-aminofenyloglicerynowego eter 7'-sulfo-5'-oksy-2'-naftylo-4-aminofenyloglikolowy względnie ester kwasu 7'-sulfo-5'-oksy-2'-naftylo-4-aminofenologlikoloeterosiarkowego.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania substancyjnych, zawierających miedź barwników o-karboksyzowych, znamienny tem, że oddającymi miedź środkami działa się na barwniki azowe, otrzymane zapomocą sprzęgania czteroazowanego kwasu 4.4'-dwuamindwufenylo-3.3'-dwukarbonowego z dwiema jednakowymi lub dwiema różnymi cząsteczkami molowemi kwasów aryloamino- lub aryloaminonaftolosulfonowemi, które w reszcie arylowej lub aroylowej zawierają

grupy, czyniące je rozpuszczalnemi w wodzie, jak np.



2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tem, że substancyjne barwniki o-karboksyzowe, będące podstawą wspomnianego sposobu jako ciała wyjściowe, otrzymuje się przez sprzęganie składników w obecności środków oddających miedź.

3. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tem, że związki miedziowe wspomnianych barwników azowych otrzymuje się, wytwarzając roztwór wspomnianych substancyjnych barwników o-karboksyzowych z dodatkiem środków oddających miedź.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.

