

Warszawa, dnia 30 maja 1952 r.

COS 6 35/08



## RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

# OPIS PATENTOWY

Nr 34467

Ciba Société Anonyme  
(Bazyleja, Szwajcaria)

Kl 22 a, 35/08

### Sposób wytwarzania barwników disazowych

Zg  szono 17 lutego 1942 r.

Udzielono 9 maja 1951 r.

Pierwszeństwo: 5 lutego 1942 r. (Szwajcaria)

Stwierdzono, że można wytwarza   cenne barwniki disazowe sprzęgając czteroazonowany 3,3'-dwuoksy-4,4'-dwuaminodwufenyl z 2 mola-  
mi jednego i tego samego s  ladnika sprzęgania lub różnych s  ladnik  w sprzęgania, z których co najmniej jeden s  ladnik zawiera azot związany co najwy  zej z jednym atomem wodoru, w przypadku zaś, gdy zdolny do sprzęgania atom węgla znajduje się w pier  scieniu naftalenowym, zawiera on co najmniej jedną związaną z rdzeniem grup   kwasu sulfonowego, po czym na otrzy-  
many barwnik działa się ewentualnie związkiem oddalającym metal.

3,3'-dwuoksy-4,4'-dwuaminodwufenyl można otrzymywa   w sposób znany, np. z 3,3'-dwumie-  
toksy-4,4'-dwuaminodwufenylu przez zmydlenie grup metoksyowych za pomocą chlorku glinu.

Czteroazonowanie skutecznia się sposobem  
znanym; otrzymanego związku czteroazonowa-  
nego używa się do sprzęgania bezpośrednio albo  
też po wydzieleniu go z mieszaniny reakcyjnej.

Jako s  ladniki sprzęgania wspomnianego ro-

dzaju zawierające azot, stosuje się np. kwasy oksyaminonaftalenosulfonowe lub heterocykliczne związki pier  scieniowe, np. pirazolony, lub też związki o   a  ncuchu otwartym, zawierające zdolny do sprzęgania atom węgla. Sprzęganie należy skutecznie   najkorzystniej w po  o  zeniu orto względem grupy wodorotlenowej.

Jako s  ladniki sprzęgania zawierające azot mo  g   być stosowane np. kwasy aminonaftolosul-  
fonowe, w których grupa aminowa jest dowolnie podstawiona np. dalszą reszt   naftalenową lub benzenową. Azot może również wyst  powa   nie tylko w postaci podstawionej grupy aminowej, lecz również w postaci grupy nitrowej, lub jako s  ladnik pier  scienia heterocyklicznego, jak również w postaci grupy amidokwasowej.

Jako s  ladniki sprzęgania niezawierające azotu związanego z co najwy  zej jednym atomem wodoru, jak również np. s  ladniki sprzęgania niezawierające azotu, z których jednak można użyć tylko jedną cz  steczk   na jedną cz  steczk  

barwnika, można stosować znane składniki sprzęgania szeregu benzenowego lub naftalenowego.

Atom azotu w składnikach sprzęgania może występować, jako człon mostkowy, między dwoma rodnikami, jak to ma miejsce np. w kwasie 5,5'-dwooksy-2,2'-dwunaftyloamino-7,7'-dwusulfonowym i w kwasach 2- lub 3-aryloamino-5-oksonaftaleno-7-sulfonowych, jak również w mocznikach z kwasów aminonaftolosulfonowych, albo też azot może być związany w postaci amidu kwasowego w kwasach aminonaftolosulfonowych, w których reszta kwasowa znajdująca się w grupie amidowej kwasu może należeć np. do szeregu alifatycznego lub aromatycznego.

Sprzęganie uskutecznia się korzystnie w środowisku zasadowym. Podczas gdy pewne składniki sprzęgania, zwłaszcza składniki sprzęgania szeregu pirazolonowego pozwalają na przeprowadzenie bez zarzutu reakcji sprzęgania również w środowisku zalkalizowanym węglanami potasowców, to w innych przypadkach, zwłaszcza przy użyciu składników sprzęgania szeregu naftalenowego, jest częstokroć rzeczą korzystną przeprowadzanie sprzęgania w środowisku, zawierającym zamiast węglanów wodorotlenki metali potasowcowych i wapniowcowych albo amoniak.

Barwniki disazowe otrzymywane sposobem według wynalazku nadają się do barwienia i rukowania najrozmaitszych materiałów, a zwłaszcza włókien celulozowych, np. bawełny, sztucznego jedwabiu i wełny celulozowej ze zregenerowanej celulozy, a także do barwienia włókien zwierzęcych, np. wełny, jedwabiu i skóry. Można je przeprowadzać w kompleksowe związki metali, np. związki miedzi, chromu, żelaza, niklu albo kobaltu bezpośrednio lub w kąpeli farbiarskiej na włóknie. Przeprowadzanie w takie kompleksowe związki metali, mogące zawierać również związki kompleksowe kilku metali przeprowadza się znanymi metodami w roztworze kwaśnym, obojętnym lub zasadowym ewentualnie z odpowiednimi dodatkami, np. z solami nieorganicznych lub organicznych kwasów, solami kwasów kompleksotwórczych, np. kwasu winowego albo kwasu aminooctowego, w obecności lub nieobecności środków rozcieńczających lub rozpraszających, np. pirydyny, gliceryny, w naczyniu otwartym albo pod ciśnieniem. Wytwarzanie kompleksowych związków metali, zwłaszcza kompleksowych związków miedzi z barwnikiem ma szczególną wartość zwłaszcza wtedy, gdy barwniki wolne od metali otrzymywane sposobem według wynalazku wykazują zbyt słabą zdolność ciągnięcia na włókno, a związki kompleksowe z metalem wykazują jeszcze dostateczną rozpu-

szczalność w zwykłych kąpielach farbiarskich. Wiele kompleksowych związków metali z barwnikami, a zwłaszcza związki z kobaltem i (albo) niklem można stosować do barwienia mas sztucznych i ich roztworów, np. nitrolakierów, sztucznych żywic oraz mas przędzalniczych.

Jeżeli barwniki disazowe, otrzymane sposobem według wynalazku zawierają mało grup nadających rozpuszczalność oraz wykazują dostateczną lub dobrą zdolność ciągnięcia na włókna celulozowe w postaci wolnej od metali, to można je korzystnie na włóknie oraz w kąpeli farbiarskiej albo częściowo na włóknie i częściowo w kąpeli farbiarskiej, potraktować środkami oddającymi metal, stosując do tego celu metody ogólnie znane. Korzystnie jednak stosuje się sposób opisany w patencie francuskim nr 809893, według którego w tej samej kąpeli materiał najpierw farbuje się, a następnie traktuje środkami oddającymi metal.

**Przykład I.** Do roztworu 4,32 g 3,3'-dwooksy-4,4'-dwuaminodwufenyłu w 10 cm<sup>3</sup> 30%-owego kwasu solnego i 200 g wody dodaje się wodnego roztworu 2,76 g azotynu sodowego. Czterozonowanie następuje natychmiast.

W 200 g wody z dodatkiem 11 cm<sup>3</sup> 30%-owego ługu sodowego rozpuszcza się 7,83 g 1-fenilo-3-metylo-5-pirazolonu i 5 części bezwodnego węglanu sodu. Do tej mieszaniny w temperaturze 10-15°C dodaje się przygotowanego uprzednio roztworu czterozonowanego i miesza się w ciągu 24 godzin w temperaturze pokojowej. Następnie dodaje się 20 cm<sup>3</sup> 30%-owego ługu sodowego i miesza jeszcze sześć godzin. Po tym zasadowy odczyn mieszaniny reakcyjnej zobojętnia się 18 cm<sup>3</sup> 30%-owego kwasu solnego i wydziela barwnik przez dodanie soli kuchennej, który odsadza się i suszy.

Otrzymany barwnik ciągnie na bawełnę i po miedziowaniu tworzy kolor rubinowo-czerwony trwały na pranie i światło. Miedziowanie można z powodzeniem uskutecznić bezpośrednio w kąpeli farbiarskiej.

Jeżeli zamiast 7,83 g 1-fenilo-3-metylo-5-pirazolonu, zastosować 9,86 g 1-(3'-nitrofenilo)-3-metylo-5-pirazolonu, to otrzymuje się barwnik nieco trudniej rozpuszczalny, poza tym jednak posiadający właściwości bardzo podobne do właściwości barwnika dającego się otrzymać według ustępu 1 i 2.

Jeżeli zastosować 10,7 g 1-(3'-sulfoamidofenilo)-3-metylo-5-pirazolonu, to otrzymuje się w taki sam sposób barwnik, barwiący bawełnę po pomiedziowaniu na kolor bordo-czerwony trwały na pranie i nadzwyczaj odporny na działanie światła.

Przykład II. 21,6 g 3,3'-dwuoksy-4,4'-dwuaminodwufenylu w postaci dwuchlorowodoru miesza się ze 100 częściami wody i 12 częściami stężonego kwasu solnego i w temperaturze 5-8°C czteroazonuje się wodnym roztworem 13,8 części azotynu sodowego. Po skończonym czteroazonowaniu oziębia się zawiesinę do temperatury 3°C zobojętnia przez dodanie 6,4 g sody i sączy strącony związek czteroazonowy.

103 g soli dwusodowej kwasu 5,5'-dwuoksy-2,2'-dwunaftyloamino-7,7'-dwusulfonowego rozpuszcza się w 130 g wody i 30 g wodorotlenku potasowego. Roztwór oziębia się do temperatury 5°C i, dobrze mieszając, wprowadza doń powyższy związek czteroazonowy. Następnie spręga się w ciągu 2 godzin w temperaturze 5-8°C i w ciągu 24 godzin w temperaturze 10-15°C. Wreszcie podnosi się temperaturę do 20-30°C. Po skończonym sprężaniu dodaje się 1000 g wody, w temperaturze 55°C, a następnie 65 części chlorku sodu i wydziela barwnik przez dodanie 200 cm<sup>3</sup> 5%-owego kwasu solnego. Otrzymany barwnik disazowy oczyszcza się przez rozpuszczenie w 2000 g wody i dodanie 10,6 g sody oraz wysolenie; po wysuszeniu ma on postać czarnego proszku o połysku brązu; rozpuszcza się w wodzie z zabarwieniem fioletowym, w 10%-owym roztworze sody z zabarwieniem błękitnofioletowym, a w stężonym kwasie siarkowym z zabarwieniem zielonobłękitnym. Po barwieniu na bawełnie w procesie jedno — lub dwukąpielowym i po miedziowaniu otrzymuje się bawełnę wybarwioną na trwały kolor błękitny.

Przykład III. 21,6 g 3,3'-dwuoksy-4,4'-dwuaminodwufenylu czteroazonuje się, jak opisano w przykładzie II, zobojętnia się roztworem sody i odsąca wydzielony związek czteroazonowy.

103 g soli dwusodowej kwasu 5,5'-dwuoksy-2,2'-dwunaftyloamino-7,7'-dwusulfonowego rozpuszcza się w 300 częściach wody i 100 g 25%-owego amoniaku. Roztwór oziębia się do temperatury 5°C, wprowadza odsączony związek czteroazonowy i spręga w ciągu 2 godzin w temperaturze 5-8°C, a następnie aż do zakończenia reakcji w temperaturze 10-30°C. Masę reakcyjną rozcieńcza się w 1000 g wody i wydziela barwnik przez wysolenie. Oczyszcza się go przez rozpuszczenie w rozcieńczonym roztworze sody i wysolenie.

Otrzymany barwnik po wysuszeniu jest czarnym proszkiem, który się rozpuszcza w wodzie z zabarwieniem fioletowym, w 10%-owym roztworze sody z zabarwieniem błękitnym, w 10%-owym ługu sodowym z zabarwieniem błękitnofioletowym, w stężonym zaś kwasie siarkowym z zabar-

wieniem zielono-błękitnym. Wytwarza on na bawełnie w procesie jedno- lub dwukąpielowym, po potraktowaniu solami miedzi, odcienie błękitne o bardzo dobrej trwałości.

Przykład IV. 21,6 g 3,3'-dwuoksy-4,4'-dwuaminodwufenylu czteroazonuje się, jak opisano w przykładzie II, zobojętnia i odsąca.

103 g soli dwusodowej kwasu 5,5'-dwuoksy-2,2'-dwunaftyloamino-7,7'-dwusulfonowego rozpuszcza się w 190 g wody i 30 g wodorotlenku sodowego. Oziębia się do temperatury 5°C i wprowadza odsączony związek czteroazonowy, dobrze mieszając. Spręga się w ciągu 2 godzin w temperaturze 5-8°C, w ciągu 24 godzin w temperaturze 10-15°C i wreszcie w ciągu kilku godzin w temperaturze 20-25°C. Po skończonym sprężaniu dodaje się 1000 g wody o temperaturze 55°C, a następnie 60 g soli kuchennej i wydziela barwnik przez dodanie 200 cm<sup>3</sup> 5%-owego kwasu solnego. Otrzymany barwnik disazowy można oczyścić przez rozpuszczenie w rozcieńczonym roztworze sody i wysolenie.

Po wyschnięciu ma on postać czarnego proszku o połysku brązu, rozpuszcza się w wodzie zabarwieniem fioletowym, w 10%-owym roztworze sody z zabarwieniem błękitnym, a w 10%-owym ługu sodowym z zabarwieniem błękitnofioletowym, w stężonym zaś kwasie siarkowym z zabarwieniem zielono-błękitnym. Barwi bawełnę po miedziowaniu w procesie jedno- lub dwukąpielowym na trwały kolor błękitny.

Przykład V. 10,8 g 3,3'-dwuoksybenzyny czteroazonuje się w zwykły sposób za pomocą 6,9 g azotynu sodowego w obecności kwasu solnego. Po zobojętnieniu nadmiaru kwasu mineralnego odsąca się wykrystalizowany tlenek czteroazonowy i wprowadza do roztworu 31,5 g kwasu 2-fenylamino-5-oksynaftaleno-7-sulfonowego oraz 15 g wodorotlenku potasowego w 70 cm<sup>3</sup> wody. Mieszaninę sprężania miesza się w ciągu 40-50 godzin w temperaturze 20-25°C, a następnie wydziela barwnik przez zobojętnienie rozcieńczonym kwasem solnym. Wysuszony barwnik jest ciemnym proszkiem, który rozpuszcza się w wodzie z zabarwieniem fioletowym, w kwasie siarkowym i w rozcieńczonych zasadach z zabarwieniem błękitnym i barwi bawełnę oraz regenerowaną celulozę na kolor błękitny, a otrzymane wybarwienia zwłaszcza po miedziowaniu wykazują doskonałą trwałość na pranie i światło.

Przykład VI. Rozpuszcza się 4,32 g 3,3'-dwuoksy-4,4'-dwuaminodwufenylu w 200 g wody z dodatkiem 100 cm<sup>3</sup> 30%-owego kwasu solnego i czteroazonuje się przez dodanie roztworu 2,76 g azotynu sodu. Tak wytworzony związek cztero-

azonowy wlewa się powoli do roztworu 30 g kwasu 2-(4'-oksy-3'-karboksyfenyloamino)-5-oksynaftaleno-7-sulfonowego i 25 g bezwodnego węglanu sodu w 150 g wody i 30 cm<sup>3</sup> pirydyny w temperaturze 10-15°C. Po 24 godzinach mieszania w temperaturze pokojowej odsącza się barwnik i rozpuszcza go w 400 g gorącej wody z dodatkiem 2 g węglanu sodowego, wydziela barwnik ponownie przez dodanie soli kuchennej i suszy.

Otrzymany barwnik jest ciemnym proszkiem, barwi bawełnę po miedziowaniu na kolor błękitny, trwały na pranie i światło.

Zastrzeżenie patentowe  
Sposób wytwarzania barwników disazowych,

znamienny tym, że czteroazonowany 3,3'-dwuoksy-4,4'-dwuaminodwufenyl łączy się z 2 molami jednego i tego samego składnika lub dwóch różnych składników sprzęgania, z których co najmniej jeden zawiera azot, związany co najwyżej z jednym atomem wodoru, w przypadku zaś, gdy zdolny do sprzęgania atom węgla znajduje się w pierścieniu naftalenowym, zawiera on co najmniej jedną związaną z rdzeniem grupę kwasu sulfonowego, po czym na otrzymany barwnik działa się ewentualnie związkiem oddającym metal.

Ciba Société Anonyme  
Zastępca: inż. W. Zakrzewski  
rzecznik patentowy