

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

67709

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 19.XII.1969 (P 137 665)

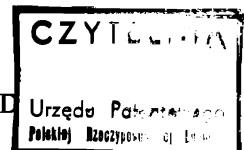
Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 15.VI.1973

Kl. 22a,45/48

MKP C09b 45/48

UKD



Współtwórcy wynalazku: Krystyna Alchimowicz, Maria Hencel, Edward Kubicki

Właściciel patentu: Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Przemysłu Barwników, Zgierz
(Polska)

Sposób wytwarzania metalokompleksowych barwników formazyłowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania metalokompleksowych barwników formazyłowych przeznaczonych do barwienia włókien celulozowych metodą bezpośrednią.

Dotychczas znane są sposoby wytwarzania metalokompleksowych barwników formazyłowych jak np. kobaltokompleksowe barwniki formazyłowe typu 1:2 będące pochodnymi N(o-hydroksy)fenylo-N'-fenyloformazyłowymi o budowie cząsteczki typowej dla barwników mających zastosowanie do barwienia włókien proteinowych i poliamidowych.

Również znane są sposoby wytwarzania kwasowych miedziowo- i niklowo-kompleksowych barwników formazyłowych typu 1:1, będących pochodnymi N,N'-dwo(o-hydroksy)fenyloformazyłowymi oraz znane są przykłady otrzymywania reaktywnych miedziowokompleksowych barwników formazyłowych typu 1:1. Wytwarzane dotychczas bezpośrednie miedziowokompleksowe barwniki azoformazyłowe lub dwuformazyłowe są pochodnymi benzydyny lub o-dwuanyizyny.

Celem wynalazku jest otrzymanie nowych bezpośrednich metalokompleksowych barwników formazyłowych posiadających możliwie wysokie wskaźniki odporności technologicznych i użytkowych zwłaszcza na światło i zgotowywanie.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się bezpośrednie barwniki zawierające w cząsteczkach dwie grupy azowe obok miedziowo kompleksowego ugrupowania formazyłowego. Barwniki takie o wzorze 1, w którym Ar₁ oznacza resztę fenylenową lub naftylenową posia-

2

dającą w dowolnych położeniach grupy sulfonowe, Ar₂ oznacza resztę naftylenową posiadającą lub nie posiadającą w dowolnym położeniu grupę sulfonową, Ar₃ oznacza resztę fenylenową lub naftylenową zawierającą w położeniu orto do wiązania azotowego grupę hydroksylową oraz w dowolnym położeniu grupę sulfonową, n oznacza liczby całkowite 1 lub 2, m oznacza 0 lub liczbę całkowitą 1 otrzymuje się przez sprzęganie zdwuazowanych związków aminodisazowych o wzorze 2, w którym poszczególne symbole mają wyżej podane znaczenia, ze związkami hydrazonowymi o wzorze 3, w którym Ar₃ posiada wyżej podane znaczenie.

Utworzone związki disazoformazyłowe przeprowadza się następnie w barwniki miedziowokompleksowe działaniem związków łatwo oddających atom miedzi. Miedziowokompleksowe barwniki disazoformazyłowe dzięki obecności w cząsteczce grup sulfonowych odznaczają się dobrą rozpuszczalnością w wodzie. Wykazują one wysoką substancyjność wobec włókien celulozowych i dobre odporności wybarwień na czynniki mokre. Obecny w cząsteczce kompleks miedziowoformazyłowy nadaje tym barwnikom wysoką trwałość na światło.

Związki aminodisazowe przeznaczone po zdwuazowaniu do sprzęgania ze związkami hydrazonowymi dla otrzymania układu lakotwórczego o-metoksy-o'-hydroksyformazyłowego muszą zawierać w swoim składzie jako ostatni składnik 2-metoksy-5-metyloanilinę. Przykładami takich związków aminodisazowych są: kwas 2-naftyloamino-4,8-dwusulfonowy → 1-naftyloamina → → 2-metoksy-5-metyloanilina, kwas anilino-3-sulfonowy →

→ kwas 1-naftyloamino-6 (lub 7)-sulfonowy → 2-metoksy-5-metyloanilina, kwas 4-nitroanilino-2-sulfonowy → kwas 1-naftyloamino-6 (lub 7)-sulfonowy → 2-metoksy-5-metyloanilina i inne podobne.

Otrzymuje się je w znany sposób przez kolejne reakcje dwuazowania i sprzęgania. Związki aminodisazowe przeznaczone do sprzęgania ze związkami hydrazonowymi dwuazuje się według znanych ogólnie sposobów.

Jako związki hydrazonowe stosowane do sprzęgania ze zdwuazowanymi związkami aminodisazowymi zastosuje się produkty otrzymane przez sprzęganie zdwuazowanych kwasów 2-aminofenolo- (lub naftolo-) sulfonowych z estrem etylowym kwasu acetylooctowego. Przed użyciem takich związków hydrazonowych do sprzęgania przeprowadza się w znany sposób hydrolizę grupy estrowej.

Reakcję sprzęgania zdwuazowanych związków aminodisazowych z tak przekształconymi związkami hydrazonowymi prowadzi się w wodnych roztworach zasadowych od węglanów alkalicznych. Przy dekarboksylacji związku hydrazonowego tworzy się związek disazoformazyłowy który następnie bez wydzielania lub po uprzednim wydzieleniu poddaje się miedziowaniu działaniem amoniakalnego roztworu siarczanu miedziowego ogrzewając mieszaninę reakcyjną do temperatury wrzenia. Podczas reakcji miedziowania zachodzi demetylowanie grupy metoksyłowej.

Utworzone miedziowokompleksowe barwniki disazoformazyłowe wydziela się z roztworu przez wysolenie i odsączenie. Po wysuszeniu i zmieleniu przedstawiają one sobą proszki rozpuszczalne w wodzie. Barwią one włókna celulozowe indywidualne lub w mieszaninie z innymi włóknami na odcienie szare, zielonkawe-szare lub oliwkowe o wysokich trwałościach użytkowych i technologicznych.

Poniżej podano przykłady wytwarzania miedziowokompleksowych barwników formazyłowych sposobem według wynalazku. W opisanych przykładach części wagowe oznaczają gramy, a części objętościowe — mililitry.

Przykład I. 30,3 części wagowych związku aminodisazowego o składzie: kwas 2-naftyloamino-4,8-dwusulfonowy → 1-naftyloamina → 2-metoksy-5-metyloanilina rozbełtuje się w 200 częściach objętościowych wody i przeprowadza w sól sodową z dodatkiem 30% roztworu wodorotlenku sodu do uzyskania klarownego roztworu o słabo zasadowym odczynie. Otrzymany roztwór oziębia się dodatkiem 100 części wagowych lodu do temperatury 0°C, dodaje roztwór 3,5 części wagowych azotynu sodu w 12 częściach objętościowych wody i otrzymaną mieszaninę dolewa się wolno przy energicznym mieszaniu do roztworu zawierającego 20 części wagowych 30% kwasu solnego, 75 części objętościowych wody i 200 części wagowych lodu. Dwuazowanie przy temperaturze 0—5°C trwa około 4 godzin. W międzyczasie rozpuszcza się w 100 częściach objętościowych wody, 16,5 części wagowych związku hydrazonowego otrzymanego przez sprzęganie zdwuazowanego kwasu 2-aminofenolo-4-sulfonowego z estrem etylowym kwasu acetylooctowego i 13,3 części wagowych sody bezwodnej.

Otrzymany roztwór ogrzewa się do temperatury wrze-

nia i miesza w tej temperaturze przez 30 minut, a następnie ochładza do temperatury otoczenia, dodaje 10,6 części wagowych sody bezwodnej, oziębia 200 częściami wagowymi lodu do temperatury 0°C i dolewa zawieszinę zdwuazowanego związku aminodisazowego. Sprzęganie przy temperaturze 0—5°C trwa przy mieszaniu 3—4 godziny.

Związek disazoformazyłowy wydziela się z roztworu przez wysolenie solą kuchenną i obniżenie zasadowości środowiska dodatkiem rozcieńczonego kwasu solnego, odsączenie i odcisnięcie. Otrzymaną pastę rozbełtuje się w 600 częściach objętościowych wody, dodaje 13,6 części wagowych 25% wody amoniakalnej, dolewa roztwór otrzymany przez rozpuszczenie 12,5 części wagowych siarczanu miedzi w 100 częściach objętościowych wody o temperaturze 50°C i dodanie 43,6 części wagowych wody amoniakalnej. Mieszaninę ogrzewa się do temperatury wrzenia i miesza się w tej temperaturze przez 6—8 godzin. Utworzony miedziowokompleksowy barwnik disazoformazyłowy wydziela się z roztworu przez wysolenie dodatkiem soli kuchennej i odsączenie. Wysuszony i rozdrobniony barwnik przedstawia sobą czarny proszek rozpuszczalny w wodzie z kolorem szarym. Barwi on bawełnę i jedwab wiskozowy sposobem bezpośrednim w odcieniach szarych o dobrych trwałościach na zgotowywanie, pranie i światło.

Przykład II. 27,8 części wagowych związku aminodisazowego o składzie: kwas anilino-4-sulfonowy → → kwas 1-naftyloamino-7-sulfonowy → 2-metoksy-5-metyloanilina dwuazuje się w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie I sprzęga ze zhydrolizowanymi w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie I 16,5 częściami wagowymi związku hydrazonowego o składzie: kwas 2-aminofenolo-4-sulfonowy → ester etylowy kwasu acetylooctowego. Warunki sprzęgania jak w przykładzie I. Związek disazoformazyłowy bez wydzielania z roztworu miedziuje się w temperaturze wrzenia działaniem 12,5 części wagowych siarczanu miedzi w 100 częściach objętościowych wody i 13,6 częściach wagowych 25% wody amoniakalnej w ciągu 8 godzin. Wydzielony miedziowo-kompleksowy barwnik disazoformazyłowy jest czarnym proszkiem, rozpuszczalnym w wodzie z kolorem zielonkawo-szarym. Barwi on bawełnę i jedwab wiskozowy w trwałych oliwkowych odcieniach.

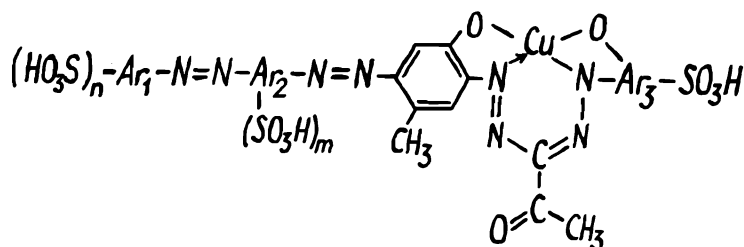
Przykład III. 34,3 części wagowe związku aminodisazowego o składzie: kwas 2-naftyloamino-4,8-dwusulfonowy → kwas 1-naftyloamino-6-sulfonowy → 2-metoksy-5-metyloanilina dwuazowane w sposób opisany w przykładzie I, sprzęga się ze zhydrolizowanymi w sposób opisany w przykładzie I 19 częściami wagowymi związku hydrazonowego o składzie: kwas 1,2-dwuazonaftolo-4-sulfonowy → ester etylowy kwasu acetylooctowego. Warunki sprzęgania jak w przykładzie I. Związek disazoformazyłowy bez wydzielania z roztworu miedziuje się w temperaturze wrzenia działaniem 12,5 części wagowych siarczanu miedzi w 100 częściach objętościowych wody i 13,6 częściach wagowych 25% wody amoniakalnej w ciągu 8 godzin. Wydzielony przez wysolenie z roztworu miedziowokompleksowy barwnik disazoformazyłowy jest czarnym proszkiem rozpuszczalnym w wodzie z kolorem szarym. Barwi on włókna celulozowe o trwałych szarych odcieniach.

Zastrzeżenia patentowe

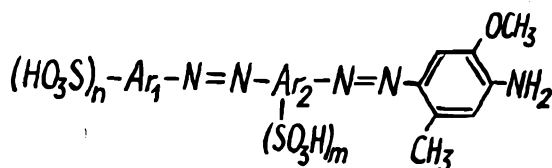
1. Sposób wytwarzania metalokompleksowych barwników formazyliowych o wzorze ogólnym 1, w którym Ar_1 oznacza resztę fenylenową lub naftylenową posiadającą w dowolnych proporcjach grupy sulfonowe, Ar_2 oznacza resztę naftylenową ewentualnie posiadającą w dowolnym położeniu grupę sulfonową, Ar_3 oznacza resztę fenylenową lub naftylenową zawierającą w położeniu orto wiązania azotowego grupę hydroksylową oraz w dowolnym położeniu grupę sulfonową, n oznacza liczbę całkowitą 1 lub 2, m oznacza 0 lub liczbę całkowitą 1, **znamienny tym**, że zdwuazowany barwnik aminodisazowy o wzorze ogólnym 2, w którym poszczególne symbole mają wyżej podane znaczenia, poddaje się

sprzęganiu ze związkiem hydrazonowym o wzorze ogólnym 3, w którym poszczególne symbole mają wyżej podane znaczenia, a następnie otrzymany związek disazoformazyliowy przeprowadza się w barwnik miedziowo-kompleksowy działaniem związków łatwo oddających atom miedzi.

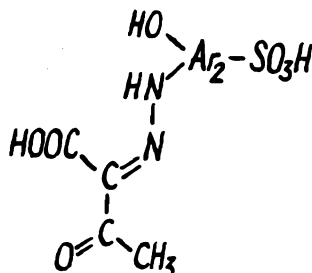
2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że reakcję sprzęgania zdwuazowanego związku aminodisazowego ze związkiem hydrazonowym prowadzi się w wodnych roztworach zasadowych od węglanów alkalicznych w temperaturze 0—5°C, a proces miedziowania utworzonego związku disazoformazyliowego prowadzi się po jego wydzieleniu z roztworu lub bez wydzielenia działaniem amoniakalnego roztworu siarczany miedzi w temperaturze wrzenia roztworu.



Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3