



Patent dodatkowy

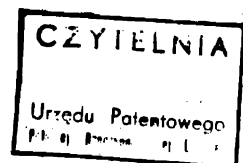
do patentu nr _____

Zgłoszono: 08.12.76 (P. 194271)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 03.07.78

Opis patentowy opublikowano: 31.10.1979



Int. Cl.² C09B 45/04

Twórcy wynalazku: Ryszard Sałagacki, Janusz Osinski, Wiesław Cieślak,
Tadeusz Kilański

Uprawniony z patentu: Pabianickie Zakłady Farmaceutyczne „Polf”,
Pabianice (Polska)

**Sposób wytwarzania zmodyfikowanych barwników azowych
metalokompleksowych typu 1 : 2**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania zmodyfikowanych barwników azowych typu 1:2 przeznaczonych głównie do barwienia skór, a w połączeniu ze znanymi środkami egalizującymi również do barwienia włókien proteinowych i poliamidowych.

Znane jest z opisu polskiego patentu nr 52 979, że przez metalizowanie dwóch cząsteczek barwnika 0,0-dwuhydroksyazowego, w którym jedna cząsteczka zawiera grupę sulfonową, a druga grupę sulfonoamidową otrzymuje się mieszane kompleksy do barwienia włókien proteinowych i poliamidowych. Natomiast z opisu polskiego patentu nr 44179 wynika, że działając na barwnik monoazowy zawierający grupę sulfonową związkami oddającymi kobalt w ilości mniejszej niż 1 atom kobaltu na 1 cząsteczkę barwnika monoazowego otrzymuje się dobrze rozpuszczalne w wodzie barwniki nadające się do barwienia różnych materiałów przede wszystkim pochodzenia zwierzęcego, takich jak jedwab, skóra, a zwłaszcza wełna, jak również do barwienia i drukowania włókien syntetycznych z superpoliamidów albo superpoliuretonów.

Znany jest również z niemieckiego patentu nr 1089096 sposób otrzymywania kobaltowych kompleksowych barwników azowych zawierających wyłącznie grupy sulfonowe. Stwierdzono, że poddając metalizowaniu do kompleksu typu 1 : 2 mieszaninę dwóch barwników monoazowych zawiera-

2

jących 55—70% molowych barwnika 0,0'-dwuhydroksyazowego z grupą sulfonową i 45—30% molowych barwnika 0,0'-dwuhydroksyazowego z grupą sulfonoamidową, otrzymuje się barwniki szczególnie przydatne do barwienia skór w kolorach brązowych i czarnych.

Obserwuje się, że otrzymane w ten sposób barwniki wykazują znacznie lepsze własności przebarwiania skóry niż analogicznie barwniki zawierające w cząsteczce wyłącznie grupy sulfonamidowe i lepszą egalizację od barwników posiadających w cząsteczce tylko grupy sulfonowe. Efektów tych nie można osiągnąć przez mechaniczne wytworzenie mieszaniny obu kompleksów otrzymanych z oddzielnie metalizowanych związków monoazowych. Przykładem związków 0,0'-dwuhydroksyazowych zawierających w cząsteczce grupę sulfonamidową będą barwniki otrzymane przez sprzęganie zdwuazowanego 2-aminofenolu-4-sulfonoamidu z 2-naftolem lub 1-acetyloamino-7-naftolem albo 1-fenylo-3-metylo-5-pyrazolonem lub ich mieszanin oraz zdwuazowanego 4-chloro-2-aminofenolu z 1(4-sulfonoamido)-fenylo-3-metylo-5-pyrazolonem.

Przykładem związków 0,0'-dwuhydroksyazowych zawierających w cząsteczce grupę sulfonową będą barwniki otrzymane przez sprzęganie 1,2-dwuazooksy-4-sulfo-6-nitronaftolenu lub 1,2-dwuazooksy-4-sulfonafalenu z 1-naftolem lub 2-naftolem. Wyjściowe barwniki monoazowe mogą być poddane chromowaniu lub kobaltowaniu do kompleksów

typu 1:2 znanymi metodami np. przy użyciu roztworu chromosalicylanu sodowo-potasowego lub chlorku kobaltowego w takich ilościach aby 1 gramoatom metalu przypadał na dwa mole barwnika.

Przedmiot wynalazku jest bliżej wyjaśniony w przykładach wykonania.

Przykład I. 13,8 części wagowych związku monoazowego otrzymanego przez sprzęganie zdwuazowanego 2-aminofenolo-4-sulfonamidu z 2-naftolem i 26,3 części wagowych związku monoazowego otrzymanego przez sprzęganie 1,2-dwuazooksy-4-sulfo-6-nitronaftalenu z 1-naftolem miesza się w 1000 częściach objętościowych wody z dodatkiem 6,0 części objętościowych 45% roztworu wodorotlenku sodowego. Do otrzymanego roztworu w temperaturze 90—95°C dodaje się 200 części objętościowych roztworu chromosalicylanu sodowo-potasowego zawierającego 2,86 gramoatomu chromu. Metalizowanie trwa około 8 godzin w temperaturze wrzenia roztworu. Barwnik wysala się przez dodanie soli warzonki i zobojętnienie zawiesiny barwnika rozcieńczonym kwasem solnym. Po odsączeniu i wysuszeniu otrzymuje się czarny proszek barwiący skórę jak również wełnę i włókna poliamidowe z kąpieli obojętnej lub słabo kwaśnej na kolor czarny.

Przykład II. 14,9 części wagowych związku monoazowego otrzymanego przez sprzęganie zdwuazowanego 2-aminofenolo-4-sulfonamidu z 1-fenilo-3-metylo-5-pyrazolonem i 23,6 części wagowych związku monoazowego otrzymanego przez sprzęganie 1,2-dwuazooksy-4-sulfonafitolanu z 2-naftolem miesza się w 1000 częściach objętościowych wody z dodatkiem 6,0 części objętościowych 45% roztworu wodorotlenku sodowego. Do otrzymanego roztworu w temperaturze 90—95°C dodaje się 200 części objętościowych roztworu chromosalicylanu sodowo-potasowego zawierającego 2,86 gramoatomu chromu. Metalizowanie trwa około 8 godzin w temperaturze wrzenia roztworu. Barwnik wysala się przez dodanie soli warzonki i zobojętnienie zawiesiny barwnika rozcieńczonym kwasem solnym. Po odsączeniu i wysuszeniu otrzymuje się brunatny proszek barwiący skórę jak również wełnę i włókna poliamidowe z kąpieli obojętnej lub słabo kwaśnej na kolor brunatny.

Przykład III. Mieszaninę barwników monoazowych w ilościach jak podano w przykładzie II miesza się w 1000 częściach objętościowych wody z dodatkiem 7,6 części objętościowych 45% roztworu wodorotlenku sodowego. Do otrzymanego roztworu w temperaturze 60°C dodaje się 200 części objętościowych 5,92% wodnego roztworu chlorku kobaltowego. Podgrzewa się do 80—85°C i metalizuje przez 3 godziny. Barwnik wydziela się przez dodanie soli warzonki i zobojętnienie rozcieńczo-

nym roztworem kwasu solnego. Po odsączeniu i wysuszeniu otrzymuje się brunatny proszek barwiący skórę, wełnę i włókna poliamidowe z kąpieli obojętnej lub słabo kwaśnej na kolor jasnobrunatny.

Przykład IV. 16,3 części wagowych związku monoazowego otrzymanego przez sprzęganie zdwuazowanego 4-chloro-2-aminofenolu z 1(4-sulfonamido) fenilo-3-metylo-5-pyrazolonem i 23,6 części wagowych związku monoazowego otrzymanego przez sprzęganie 1,2-dwuazooksy-4-sulfonafitolanu z 2-naftolem miesza się w 1000 częściach objętościowych wody z dodatkiem 6,0 części objętościowych 45% roztworu wodorotlenku sodowego. Metalizowanie i wydzielanie barwnika wykonuje się jak opisano w przykładzie II. Po odsączeniu i wysuszeniu otrzymuje się brunatny proszek barwiący skórę, wełnę i włókna poliamidowe z kąpieli obojętnej lub słabo kwaśnej na kolor brunatno-czerwony.

Przykład V. Mieszaninę barwników w ilościach jak w przykładzie IV miesza się w 1000 częściach objętościowych wody z dodatkiem 7,6 części objętościowych 45% roztworu wodorotlenku sodowego i kobaltuje jak w przykładzie III. Po odsączeniu i wysuszeniu otrzymuje się brunatny proszek barwiący skórę, również wełnę i włókna poliamidowe z kąpieli obojętnej lub słabo kwaśnej na kolor jasnobrunatny.

Przykład VI. 14,9 części wagowych związku monoazowego otrzymanego przez sprzęganie zdwuazowanego 2-aminofenolo-4-sulfonamidu z mieszaniną 2-naftolu i 1-acetyloamino-7-naftolu w stosunku 1:1 oraz 26,3 części wagowych związku monoazowego otrzymanego przez sprzęganie 1,2-dwuazooksy-4-sulfo-6-nitronaftalenu z 1-naftolem metalizuje się i wydziela jak opisano w przykładzie I. Po odsączeniu i wysuszeniu otrzymuje się czarny proszek barwiący skórę jak również wełnę i włókna poliamidowe z kąpieli obojętnej lub słabo kwaśnej na kolor czarny.

Zastrzeżenia patentowe

Sposób wytwarzania zmodyfikowanych barwników azowych metalokompleksowych typu 1:2, w których jeden atom chromu lub kobaltu jest związany z dwoma cząsteczkami barwnika 0,0'-dwydroksyazowego przy czym jedna cząsteczka barwnika zawiera grupę sulfonoamidową, a druga cząsteczka barwnika zawiera grupę sulfonową, **znamienny tym**, że mieszaninę barwników zawierających 55—70% molowych barwnika 0,0'-dwydroksyazowego zawierającego grupę sulfonową i 45—30% molowych barwnika 0,0'-dwydroksyazowego zawierającego grupę sulfonoamidową poddaje się chromowaniu lub kobaltowaniu związkami łatwo oddającymi metal.