

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 32144

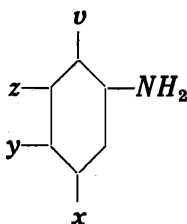
C 09 6, 35/40
Kl. 22 a, 10

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Bazyleja

Sposób wytwarzania barwników azowych

Zgłoszono 19 lipca 1939
Udzielono 25 sierpnia 1943
Pierwszeństwo: 22 lipca 1938 (Szwajcaria)

Wykryto, że można otrzymywać barwniki azowe, jeżeli zdolne do dwukrotnego sprzęgania się dwuoksyzwiązki szeregu aryłowego łączy się z jednej strony ze zdwuazowanymi aminami o wzorze ogólnym



w którym *v* oznacza grupę lakotwórczą, *x* — wodór albo podstawnik jednowartościowy, nienadający rozpuszczalności w wodzie, *y* i *z* zaś oznaczają wodór albo

dowolne podstawniki jednowartościowe, a z drugiej strony — ze związkami dwuazowymi, które powstają przy jednostronnym sprzęganiu czteroazowanych dwuaminodwufenyli ze zdolnymi do sprzęgania się kwasami ortooksybenzoesowymi, i ewentualnie na tak otrzymane barwniki działają środki oddające metal.

Spośród zdolnych do dwukrotnego sprzęgania się dwuoksyzwiązków szeregu aryłowego, służących w tym sposobie jako materiały wyjściowe, należy głównie wymienić związki szeregu benzenowego, jak np. 1,3-dwuoksybenzen, a także jego produkty podstawienia, zdolne do dwukrotnego sprzęgania się, jak np. kwas 1,3-dwuoksybenzeno-4-karbonowy.

Jako aminy, odpowiadające wyżej podanemu wzorowi ogólnemu, stosuje się takie, w jakich podstawnik *v*, znajdujący się w położeniu 1, jest grupą wodorotlenową, karboksylową albo alkoksyłową, jak np. grupę metoksyłową albo etoksyłową. Podstawnik *x* nienadający rozpuszczalności w wodzie i znajdujący się w położeniu 4 powinien być taki, żeby w słabych zasadach, np. w węglanach potasowcowych, na zimno nie powodował jeszcze powstawania soli rozpuszczalnych w wodzie, jakby to zachodziło np. w przypadku grupy karboksylowej albo sulfonowej. Może on jednak posiadać np. charakter elektroujemny, jak np. w przypadku grupy nitrowej i sulfamidowej albo w przypadku chlorowców. Podstawniki *y* i *z*, znajdujące się ewentualnie w położeniach 5 albo 6, mogą mieć charakter dowolny; a więc np. mogą to być grupy kwasu sulfonowego, grupy karboksylowe, nitrowe, alkylowe, jak np. metylowe, a także ugrupowania wywodzące się od tych grup, jak również chlorowce, jak chlor i brom. Korzystną jest rzeczą, jeżeli w położeniu 4 albo 5 znajduje się podstawnik o charakterze elektroujemnym.

Aminy odpowiadające temu ogólnemu wzorowi, zdwuazowane w zwykły sposób, korzystnie łączy się w jednym z pierwszych zabiegów roboczych ze wspomnianymi pochodnymi aryłowymi, zdolnymi do dwukrotnego sprzęgania się, np. w środowisku węglanu potasowcowego.

Dwuazozwiązki potrzebne jako dalsze składniki dwuazowania otrzymuje się przez jednostronne sprzęganie czteroazowych dwuaminodwufenyli ze zdolnymi do sprzęgania się kwasami ortooksybenzoesowymi. Czteroazowanymi dwuaminodwufenylami mogą być np. czteroazozwiązki benzydyny (4,4'-dwuaminodwufenylu), a także jej produktów podstawienia, jak np. 3,3'-dwumetylo- 3,3'-dwuchlorowco-, 3,3'-dwumetoksy-4,4'-dwuaminodwufenyli, a także 4,4'-dwuaminodwufenyli, podstawionych w po-

łożeniu 2. Jako zdolne do sprzęgania się kwasy ortooksybenzoesowe służą np. kwas salicylowy (kwas 2-oksy-1-benzoesowy) oraz kwas *o*-krezotynowy (kwas 3-metylo-2-oksy-1-benzoesowy). Jednostronne sprzęganie tych kwasów ortooksybenzoesowych z czteroazowanymi dwuaminodwufenylami uskutecznia się w osobnym zabiegu roboczym, np. w środowisku zawierającym węglan potasowca.

Tak otrzymane dwuazozwiązki można obecnie łączyć z wyżej opisanymi zdolnymi do sprzęgania się związkami azowymi, ewentualnie w środowisku węglanu potasowca.

W pewnych przypadkach możliwa jest jednak również kolejność odwrotna; mianowicie można np. dwuazozwiązki, otrzymane z czteroazowanych dwuaminodwufenyli z kwasami ortooksybenzoesowymi, łączyć z wymienionymi dwuoksydwuarylami i na te zdolne do sprzęgania się związki disazowe działać zdwuazowanymi aminami o powyższym wzorze.

Tak otrzymane produkty barwią doskonale na brunatne odcienie włókna zawierające celulozę, takie jak bawełna i inne włókna roślinne, a także sztuczny jedwab i wełnę celulozową ze zregenerowanej celulozy, sposobami stosowanymi zwykle przy użyciu barwników ciągnących bezpośrednio.

Szczególnie cenne produkty otrzymuje się, jeżeli np. otrzymane barwniki „in substantia”, w kąpieli barwiarskiej albo też na włóknie traktuje się środkami oddającymi metal, np. środkami oddającymi chrom, żelazo, kobalt, nikiel, a zwłaszcza miedź. Traktowanie barwników „in substantia” środkami oddającymi metal może być dokonywane znanymi metodami w środowisku zasadowym, obojętnym albo kwaśnym z odpowiednimi dodatkami takimi, jak sól kuchenna, octany albo winiany, albo bez nich, w obecności lub nieobecności odpowiednich rozpuszczalników organicz-

nych względnie rozcieńczalników takich, jak alkohol, gliceryna albo pirydyna, w naczyniu otwartym albo pod ciśnieniem. Tak otrzymane barwniki są z reguły trudno rozpuszczalne aż do nierozpuszczalnych w przypadku, gdy wszystkie zdolne do metalizacji grupy cząsteczki barwnika są nasycone metalem, i mogą być wybarwiane np. sposobem według patentu francuskiego nr 808258.

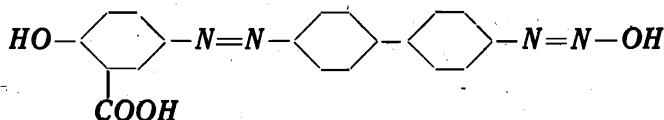
Bardzo dobrze jest traktować barwniki środkami oddającymi metal, zwłaszcza oddającymi miedź, w kąpeli barwiarzkiej albo — jeszcze lepiej — na włóknie. Można przy tym stosować zwykłe sole miedzi, takie jak siarczan miedzi, ewentualnie w środowisku obojętnym albo słabo zakwaszonym kwasem octowym, albo też stosować związki miedzi (korzystnie) odporne wobec zasad, powstające np. podczas reakcji zwykłych soli miedzi z alifatycznymi kwasami oksykarbonowymi, jak np. kwasem winowym, w środowisku zasadowym, np. zawierającym węglany potasowców. Sposób barwienia przy użyciu takich środków miedziujących opisano np. w patencie francuskim nr 809893. Można przy tym barwienie, a także traktowanie środkami oddającymi miedź wykonywać w kąpeli zawierającej węglan potasowca. Można także co najmniej jeden albo oba wymienione zabiegi wykonywać w kąpeli z zasad żrących, ponieważ np. produkty reakcji soli miedziowych z kwasem winowym nawet i w tych warunkach nie ulegają hydrolytycznemu rozpadowi z wydzielaniem tlenu miedzi wcale albo też ulegają temu rozpadowi w stopniu nieznacznym. We

wszystkich tych przypadkach traktowanie środkami metalizującymi, zwłaszcza środkami miedziującymi, może być dokonywane w kąpeli stosowanej do barwienia albo też w świeżej kąpeli.

Wreszcie można również barwniki trisazowe, jakie można otrzymywać według wynalazku niniejszego, przeprowadzać „in substantia“ zaledwie częściowo w odpowiednie związki metalu, np. związki miedzi, to jest w związki metalizowane w grupie ortooksyzazowej; te niecałkowicie zmetalizowane barwniki można stosować do barwienia i traktować otrzymane wybarwienia środkami oddającymi metal, zwłaszcza oddającymi miedź, np. przy użyciu sposobu opisanego w patencie francuskim nr 839451.

Otrzymuje się tym sposobem na włóknach zawierających celulozę piękne brunatne odcienie o dobrej trwałości wobec prania i światła.

Przykład I. 18,4 części wagowych benzydyny rozpuszcza się w 25 częściach wagowych gorącego stężonego kwasu solnego i 80 częściach wagowych wody i wylewa na lód. Po dodaniu dalszych 25 części wagowych kwasu solnego wytwarza się związek czteroazowy za pomocą 14 części wagowych azotynu sodowego. Ten związek czteroazowy dodaje się powoli do oziębionego do 4°C roztworu 16 części wagowych kwasu salicylowego i 55 części wagowych węglanu sodowego w 500 częściach wagowych wody. Powstaje wkrótce żółtopomarańczowa zawiesina związku dwuazowego o wzorze



Powstawanie tego produktu pośredniego zostaje zakończone w ciągu 30—60 minut.

Jednocześnie rozpuszcza się 18,8 części wagowych 2-amino-1-oksybenzeno-4-sulfamidu w 25 częściach wagowych stężonego

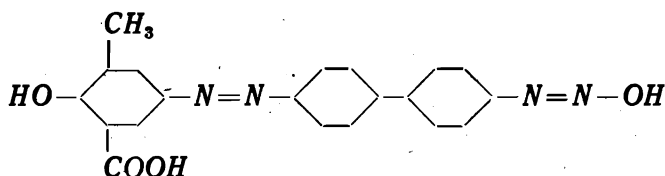
kwasy solnego i 300 częściach wagowych wody, dwuazuje w temperaturze 5°C za pomocą 7 części wagowych azotynu sodowego i sprzęga tak otrzymaną zawiesinę związku dwuazowego z 11 częściami wagowymi rezorcyny rozpuszczonej w 250 częściach wagowych 10%-owego roztworu węglanu sodowego. Czerwony roztwór tego barwnika jednoazowego z rezorcyny i o-aminofenolosulfamidu dodaje się po woli do wyżej wspomnianego żółtopomarańczowego związku pośredniego, przy czym w ciągu kilku godzin powstaje brunatny barwnik. Barwnik ten strąca się jako trudno rozpuszczalny osad i po 15 godzinach ogrzewa się go do 60°C, dzięki czemu przechodzi on w postać łatwą do odsączenia. Odsącza się, przemywa roztworem chlorku sodowego i suszy. Otrzymuje się czarniawy proszek rozpuszczalny w wodzie i rozcieńczonych zasadach żrących z pomarańczowobrunatnym zabarwieniem, a w stężonym kwasie siarkowym — z fioletowym zabarwieniem. Włókna roślinne i sztuczne jedwabie ze zregenerowanej celulozy barwią się w kąpieli z soli glauberskiej na pomarańczowobrunatne odcienie, które po obróbce solami miedzi przechodzą w pełne brunatne odcienie o doskonałej trwałości wobec światła i w praniu.

Jeżeli zamiast 16 części wagowych

kwasy salicylowego zastosuje się 18 części wagowych kwasu ortokrezotynowego, to powstaje barwnik o podobnym odcieniu i o właściwościach praktycznie biorąc takich samych.

Jeżeli do wytwarzania barwnika jednoazowego z 1,3-dwuoksybenzenem zamiast 18,8 części wagowych 1-oksy-2-aminobenzenu-4-sulfamidu zastosuje się 15,4 części wagowych 4-nitro-2-amino-1-oksybenzenu albo 14,3 części wagowych 4-chloro-2-amino-1-oksybenzenu, 22,3 części wagowych 4-chloro-2-amino-1-oksybenzeno-6-sulfonowego kwasu albo też 23,4 części wagowych kwasu 4-nitro-2-amino-1-oksybenzeno-6-sulfonowego i poza tym będzie się postępowało jak podano, to powstają również brunatno barwiące barwniki o bardzo podobnych właściwościach.

Przykład II. 18,4 części wagowych benzydiny czterozazuje się za pomocą 50 części wagowych kwasu solnego i 14 części wagowych azotynu sodowego rozpuszczonych w 400 częściach wagowych wody. Otrzymany roztwór wkrapla się do roztworu 18 części wagowych kwasu o-krezotynowego i 55 części wagowych węglanu sodowego w 500 częściach wagowych wody o temperaturze 5°C. W ciągu 30—60 minut powstaje brunatnopomarańczowa zawiesina związku dwuazoazowego o wzorze



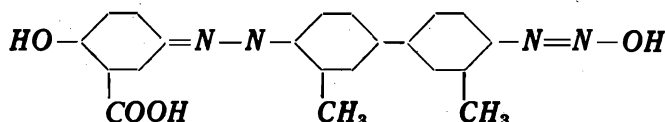
Jednocześnie przygotowuje się związek jednoazowy ze zdwuazowanego 4-chloro-2-amino-1-oksybenzenu i rezorcyny rozpuszczając 14,5 części wagowych 4-chloro-2-amino-1-oksybenzenu w 25 częściach wagowych stężonego kwasu solnego i 300 częściach wagowych wody, dwuazując 7-ma

częściami wagowymi azotynu sodowego w temperaturze 5°C i wkrapając tak otrzymany dwuazozwiązek do roztworu złożonego z 11 części wagowych rezorcyny i 25 części wagowych węglanu sodowego w 300 częściach wagowych wody w temperaturze 5°C. Roztwór tego barwnika jednoazowego

dodaje się do wyżej wspomnianego związku dwuazotowego. Przy dobrym mieszanu w ciągu kilku godzin powstaje jednolity brunatny barwnik w postaci zawiesiny. Zawiesinę tę ogrzewa się po 15—20 godzinach do temperatury 65°C, dzięki czemu przechodzi ona w postać łatwą do przesączenia. Sączy się, przemywa roztworem chlorku sodowego i suszy. Otrzymuje się czarniawy proszek, rozpuszczalny w wodzie i rozcieńczonych zasadach z pomarańczowobrunatnym zabarwieniem, a w stężonym kwasie siarkowym — z fioletowym zabarwieniem. Włókna roślinne i sztuczne jedwabie ze zregenerowanej celulozy barwią się w kąpieli z soli glauberskiej na żółtawo-

brunatne odcienie, które po potraktowaniu solami miedzi stają się pełniejsze, trwałe wobec światła i w praniu.

Przykład III. 21,2 części wagowych 3,3'-dwumetylo-4,4'-dwuaminodwufenyłu zawieszają się w 50 częściach wagowych stężonego kwasu solnego i 400 częściach wagowych wody o temperaturze 4°C i dwuazuje z 14 częściami wagowymi azotynu sodowego. Otrzymany roztwór wlewa się do 16 części wagowych kwasu salicylowego i 55 części wagowych węglanu sodowego rozpuszczonych w 350 częściach wagowych wody w temperaturze 4°C. Powstaje brunatnopomarańczowy związek dwuazotowy o wzorze



Jednocześnie przygotowuje się barwnik jednoazowy z rezorcyny i 2-amino-1-oksybenzeno-4-sulfamidu w ten sposób, że 18,8 części wagowych 2-amino-1-oksybenzeno-4-sulfamidu rozpuszcza się za pomocą 25 części wagowych stężonego kwasu solnego rozpuszczonego w 300 częściach wagowych wody i dwuazuje 7-ma częściami wagowymi azotynu sodowego w temperaturze 4°C i tak otrzymany związek dwuazotowy w temperaturze 4—6°C łączy się z 11-ma częściami wagowymi rezorcyny, rozpuszczonej w 300 częściach wagowych wody i 25 częściach wagowych węglanu sodowego. Roztwór tego barwnika azowego wlewa się powoli do wyżej wspomnianego związku dwuazotowego. Dobrze miesza się i w ciągu kilku godzin otrzymuje się jednolitą brunatną zawiesinę barwnika. Barwnik ten po 24 godzinach ogrzewa się do 65°C przeprowadzając go w postać łatwą do odsączenia. Barwnik ten odsącza się i suszy. Otrzymuje się czarniawy proszek, który w wodzie i rozcieńczonych zasadach rozpuszcza się z czerwobrunatnym zabarwieniem, a w

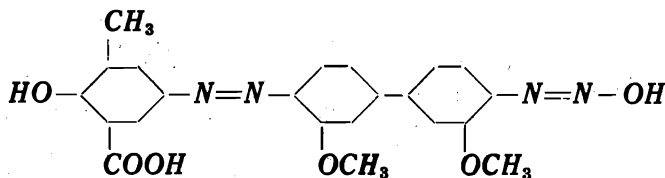
stężonym kwasie siarkowym — z czerwobłękitnym zabarwieniem. Włókna roślinne i sztuczne jedwabie ze zregenerowanej celulozy barwią się w kąpieli z soli glauberskiej na brunatne odcienie, które w razie potraktowania ich solami miedzi stają się pełniejsze, trwałe wobec światła i w praniu.

Zamiast stosowanych w tym przykładzie 18,8 części wagowych 2-amino-1-oksybenzeno-4-sulfamidu można stosować równoważne ilości, np. 15,4 części wagowych 4-nitro-2-amino-1-oksybenzeno-6-sulfonowego. Otrzymuje się przy tym barwniki o podobnych właściwościach.

Przykład IV. 24,4 części wagowych 3,3'-dwumetyloksy-4,4'-dwuaminodwufenyłu zawieszają się w 50 częściach wagowych stężonego kwasu solnego i 300 częściach wagowych wody i za pomocą 14 części wagowych azotynu sodowego przeprowadza w związek czteroazonowy. Związek ten wkrapla się do utrzymywanego w temperaturze 4°C roztworu 18 części wagowych kwasu

o-krezotynowego i 55 części wagowych węglanu sodowego rozpuszczonych w 400

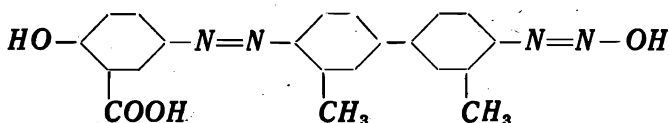
częściach wody. Powstaje brunatny związek dwuazoazowy o wzorze



Czerwonego roztworu barwnika jednoazowego wytworzonego według przykładu I z rezorcyny oraz zdwuazowanego 2'-amino-1-oksybenzeno-4-sulfamidu dodaje się do zawiesiny wyżej opisanego związku dwuazoazowego. Powstaje przy tym w ciągu kilku godzin jednorodny barwnik trisazowy. Po 24 godzinym mieszaniu ogrzewa się do 65°C, sączy i suszy. Otrzymuje się czarniawy proszek, który rozpuszcza się w wodzie i w rozcieńczonym roztworze węglanu sodowego z brunatnawym zabarwieniem, w rozcieńczonym ługu sodowym — z czerwonym zabarwieniem, a w stężonym kwasie siarkowym — z czerwono-brunatnym zabarwieniem. Włókna roślinne i sztuczne jedwabie ze zregenerowanej celulozy barwią się w kąpeli z soli glauberskiej na brunatnoczerwone odcienie, które dzięki obróbce solami miedzi nabierają trwałości wobec światła i w praniu. Jeżeli

zamiast podanych w tym przykładzie 18 części wagowych kwasu ortokrezotynowego zastosuje się 16 części wagowych kwasu salicylowego, to otrzymuje się barwnik o prawie takich samych właściwościach.

Przykład V. 21,2 części wagowych 3,3'-dwumetylo-4,4'-dwuaminodwufenyłu zawiesza się w 50 częściach wagowych stężonego kwasu solnego i 400 częściach wagowych wody o temperaturze 10°C i za pomocą 14 części wagowych azotynu sodowego przeprowadza w roztwór związku czteroazonowego. Roztwór ten wkrapla się do utrzymywanego w temperaturze 4°C roztworu 16 części wagowych kwasu salicylowego i 55 części wagowych węglanu sodowego w 500 częściach wagowych wody. Po upływie krótkiego czasu wydzieła się brunatny związek dwuazoazowy o wzorze



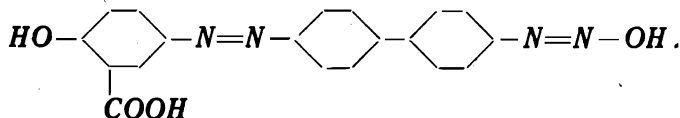
Roztwór barwnika jednoazowego, wytworzony jak w przykładzie II z rezorcyny i zdwuazowanego 4-chloro-2-amino-1-oksybenzeno, wkrapla się do zawiesiny powyższego związku dwuazoazowego. W ciągu kilku godzin powstaje jednorodny barwnik trisazowy. Zawiesinę po 20 godzinach ogrzewa się do 60°C, odsącza barwnik i suszy. Otrzymuje się czarny proszek, który rozpuszcza się w wodzie i rozcieńczonych zasadach z żółto-brunatnym zabarwieniem, a w stężonym kwasie siarkowym — z błę-

kitnofioletowym zabarwieniem. Włókna roślinne i sztuczne jedwabie ze zregenerowanej celulozy barwią się w kąpeli z soli glauberskiej na żółtawo-brunatne odcienie, które podczas późniejszej obróbki solami miedzi nabierają trwałości wobec światła i w praniu.

Przykład VI. 18,4 części wagowych benzydiny rozpuszcza się w 25 częściach wagowych stężonego kwasu solnego i 80 częściach wagowych wody i wylewa na lód. Po dodaniu dalszych 25 części wago-

wych kwasu solnego wytwarza się przez dodanie stężonego roztworu 14 części wagowych azotynu sodowego związek czterozonowy. Związek ten wlewa się do ochłodzonego do 4°C roztworu 16 części wa-

gowych kwasu salicylowego i 55 części wagowych węglanu sodowego w 500 częściach wagowych wody. Tworzy się przy tym żółtopomarańczowa zawieszina związku dwuazowego o wzorze



Tworzenie się tej fazy pośredniej kończy się w ciągu 20—60 minut.

Jednocześnie rozpuszcza się 20,1 części wagowych kwasu 4-chloro-2-amino-1-fenoksyoctowego z 25 częściami wagowymi stężonego kwasu solnego w 500 częściach wagowych wody, dwuazuje w temperaturze 5°C 7 częściami wagowymi azotynu sodowego i sprzęga związek dwuazowy, otrzymany w ten sposób, z roztworem 11 części wagowych rezorcyny w 250 częściach wagowych 10%-owego roztworu węglanu sodowego.

Pomarańczowy roztwór otrzymanego barwnika wlewa się do otrzymanego powyżej żółtopomarańczowego związku pośredniego, przy czym w ciągu kilku godzin tworzy się brunatny barwnik. Barwnik ten wydziela się jako trudnorozpuszczalny osad, który odsacza się po 24 godzinach mieszania i suszy. Nowy ten barwnik jest to ciemny proszek, który rozpuszcza się w wodzie i rozcieńczonych zasadach z brunatnym zabarwieniem, w stężonym zaś kwasie siarkowym — z fiołkowym zabarwieniem. Włókna roślinne i sztuczne z regenerowanej celulozy barwią się w kąpieli z soli Glauberskiej na żółtawobrunatne odcienie, które po traktowaniu dodatkowym solami miedzi dają brunatne odcienie o znakomitej odporności na działanie światła i na pranie.

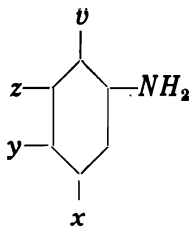
Jeżeli zamiast 20,1 części wagowych kwasu 4-chloro-2-amino-1-fenoksyoctowego zastosuje się 18,3 części wagowych kwasu

4-metylo-2-amino-1-fenoksyoctowego lub 24,6 części wagowych kwasu 4-sulfamido-2-amino-1-fenoksyoctowego, wówczas tworzą się barwniki o podobnych odcieniach i praktycznie biorąc o takich samych właściwościach.

Przykład VII. Do kąpieli barwiarskiej, zawierającej 3000 części wagowych wody, 1,5 części wagowych barwnika, wytworzonego według ustępu 1 i 2 przykładu I, a także 2 części wagowych bezwodnego węglanu sodowego, wprowadza się w temperaturze 40—50°C 100 części wagowych bawełny, ogrzewa kąpiel w ciągu pół godziny do temperatury 90—95°C, dodaje 30 części wagowych krystalicznego siarczanu sodowego i barwi w tej temperaturze w ciągu $\frac{3}{4}$ godziny. Następnie do kąpieli barwiarskiej dodaje się zubożony ługiem sodowym roztwór 2 części wagowych krystalicznego siarczanu miedziowego i 2,5 części wagowych kwasu winowego w 100 częściach wagowych wody i traktuje bawełnę w ciągu pół godziny w temperaturze 95°C. Następnie płucze się jak zwykle i suszy. Bawełna barwi się na trwałe brunatne odcienie.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania barwników azowych, znamienny tym, że dwuoksyzwiązki szeregu aryłowego, zdolne do dwukrotnego sprzęgania się, łączy się z jednej strony ze zdwuazowanymi aminami o wzorze ogólnym



w którym *v* oznacza grupę lakotwórczą, *x* — wodór albo podstawnik jednowartościowy, nie nadający rozpuszczalności w wodzie, *y* i *z* zaś oznaczają wodór albo dowolne podstawniki jednowartościowe, a *z*

drugiej strony — ze związkami dwuazotowymi, które powstają przy jednostronnym sprzęganiu czteroazowanych dwuaminodwufenyli ze zdolnymi do sprzęgania się kwasami ortooksybenzoesowymi, i ewentualnie na otrzymane barwniki działa się środkami oddającymi metal.

Gesellschaft für Chemische
Industrie in Basel
Zastępca: inż. W. Zakrzewski
rzecznik patentowy