

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 32113

Cos 6128/28
Kl. 22 a, 28/28

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt n/M.

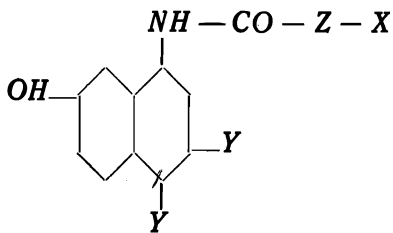
Sposób wytwarzania barwników azowych

Zgłoszono 31 marca 1939

Udzielono 18 sierpnia 1943

Pierwszeństwo: 2 kwietnia 1938 dla zastr. 1; 13 lutego 1939
dla zastr. 2; 18 lutego 1939 dla zastr. 3 (Niemcy)

Stwierdzono, że można otrzymać nowe cenne barwniki ortodwuoksyazowe, jeżeli związek dwuazowy ortoaminofenolu lub jednego z jego produktów podstawienia połączy się w środowisku zasadowym ze składnikiem sprzęgania o następującym wzorze ogólnym:



w którym X oznacza alkyl, aralkyl, cykloalkyl lub aryl, Z oznacza grupę $-NH-$ lub

$-O-$, jedna zaś litera Y oznacza grupę kwasu sulfonowego, a druga litera Y — wodór.

Nowe te barwniki przy chromowaniu na włóknie dają cenne żywe szare odcienie o bardzo dobrej trwałości na folowanie i działanie światła. Następnie barwniki te w bardzo wielu przypadkach wyróżniają się korzystnie dużą zdolnością równomiernego pokrywania i dobrą odpornością na karbonizację.

W porównaniu ze znanymi barwnikami, które wywodzą się z kwasu 1-acetyloamino-7-oksynaftaleno-jednosulfonowego, nowe te barwniki wyróżniają się tym, że materiały wybarwione nimi i potraktowane

solami chromowymi wykazują nieoczekiwane przesunięcie odcienia barwy ku błękitowi lub zieleni. Prócz tego barwniki według wynalazku niniejszego przewyższają na ogół znane barwniki podobne, zawierające resztę acetylową, odpornością na działanie czynników zewnętrznych i posiadają często bardzo dobrą barwę przy oświetleniu sztucznym.

Składniki sprzęgania, stosowane w sposobie niniejszym, nie były jeszcze dotychczas opisane. Te z nich, w których reszta Z w powyższym wzorze oznacza tlen, mogą być wytwarzane przez działanie estrami alkyłowymi, aralkyłowymi, cykloalkyłowymi lub aryłowymi kwasu chloromrówkowego na kwas 1-amino-7-oksynaftaleno-3-względnie -4-sulfonowy. Te z nich, w których reszta Z w powyższym wzorze oznacza grupę $-NH-$, mogą być wytwarzane przez działanie estrami aryłowymi, aralkyłowymi, cykloalkyłowymi lub alkyłowymi kwasu izocyjanowego lub odpowiednio podstawionymi chlorobezwodnikami kwasu karbaminowego na kwasy 1-amino-7-oksynaftaleno-3- lub -4-sulfonowe w środowisku wodnym, ewentualnie w obecności środka wiążącego kwas. Kwas 1-amino-7-oksynaftaleno-3-sulfonowy może być otrzymywany celowo przez sulfonowanie 1-amino-7-oksynaftalenu lub przez stapianie kwasu 1-aminonaftaleno-3,7-dwusulfonowego z zasadami pod ciśnieniem, podczas gdy kwas 1-amino-7-oksynaftaleno-4-sulfonowy może być otrzymywany np. przez stapianie kwasu 1-aminonaftaleno-4,7-dwusulfonowego z zasadami żrącymi i przez przemianę otrzymanego kwasu 1,7-dwuoksynaftaleno-4-sulfonowego za pomocą amoniaku w obecności siarczynu.

Przykład I. 18,9 części kwasu 2-amino-1-oksybenzeno-4-sulfonowego dwuazuje się w zwykły sposób. Otrzymany roztwór dwuazowy wlewa się do roztworu 32 części kwasu 1-karboetoksyamino-7-oksynaftale-

no-3-sulfonowego, zadanego węglanem sodu w nadmiarze, i mieszaninę miesza się aż do skończenia sprzęgania.

Oddzielony i wysuszony barwnik jest fioletowym proszkiem, bardzo łatwo rozpuszczalnym w wodzie. Jego roztwór wodny w obecności kwasów mineralnych lub kwasu octowego jest czerwono zabarwiony, w obecności zaś zasad — niebiesko. W stężonym kwasie siarkowym barwnik rozpuszcza się z czerwonym zabarwieniem o niebieskim odcieniu i barwi wełnę z kąpieli kwaśnej na doskonale kryjące czerwone odcienie, które przy dodatkowym chromowaniu przechodzą w obojętną szarą barwę, bardzo trwałą na działanie światła, folorwanie i dekatyzowanie oraz na karbonizację.

W przypadku, gdy zamiast kwasu 1-karboetoksyamino-7-oksynaftaleno-3-sulfonowego stosuje się związki zawierające inne reszty alkoholowe, np. kwasy 1-karbomeetoksyamino-, 1-karbobutoksyamino-, 1-karboheksylooksyamino-, 1-karbododecylooksyamino-7-oksynaftaleno-3-sulfonowe, wówczas otrzymuje się barwniki, które przy chromowaniu dają na włóknach wełny podobne trwałe szare odcienie.

Przykład II. Roztwór dwuazowy, otrzymany z 14,4 części 4-chloro-2-amino-1-oksybenzeno, wlewa się do roztworu 32 części kwasu 1-karboetoksyamino-7-oksynaftaleno-3-sulfonowego, zadanego węglanem sodu w nadmiarze, i mieszaninę miesza się, aż do skończenia sprzęgania.

Oddzielony i wysuszony barwnik jest ciemnoniebieskim proszkiem, bardzo łatwo rozpuszczalnym w wodzie. Jego roztwór wodny w obecności kwasu mineralnego lub kwasu octowego jest czerwono zabarwiony, a w obecności zasad — niebiesko. W stężonym kwasie siarkowym barwnik rozpuszcza się z czerwonym zabarwieniem o niebieskim odcieniu. Wełna zostaje wybarwiona z kwaśnej kąpieli na czerwone od-

czeniu, które przy chromowaniu przechodzą w szary kolor z niebieskim odcieniem, bardzo trwałe na działanie światła, folorowanie i dekatyzowanie.

Przykład III. Dwuazuje się 16,8 części 6-nitro-4-metylo-2-amino - 1 - oksybenzeny. Zawiesinę związku dwuazowego wprowadza się do roztworu 32 części kwasu 1-karboetoksyamino - 7 - oksynaftaleno - 4 - sulfonowego, zawierającego węglan sodu w nadmiarze. Po dłuższym mieszaniu sprzęganie jest ukończone. Barwnik oddziela się i suszy. Jest to ciemnoniebieski proszek, który rozpuszcza się w wodzie w obecności kwasów mineralnych z czerwonym zabarwieniem, w obecności węglanu sodu — z niebieskim, a w stężonym kwasie siarkowym — z czerwonym zabarwieniem o niebieskim odcieniu. Barwi on wełnę z kwaśnej kąpieli na czerwone odcienie, które przy chromowaniu przechodzą w szarą barwę o zielonym odcieniu o dużej odporności na działanie różnych czynników.

Przykład IV. 18 części 4,6-dwuchloro-2-aminofenolu dwuazuje się w zwykły sposób, związek dwuazowy wysala się i oddziela. Pastę otrzymaną w ten sposób wprowadza się do roztworu 32 części kwasu 1-karboetoksyamino-7-oksynaftaleno-3-sulfonowego, zadanego węglanem sodu w nadmiarze, i miesza, aż sprzęganie zostanie skończone. Oddzielony i wysuszony barwnik jest zielonkawoniebieskim proszkiem, który rozpuszcza się w wodzie z niebieskim zabarwieniem i w rozcieńczonych kwasach mineralnych z czerwonym zabarwieniem. Roztwór w stężonym kwasie siarkowym jest czerwono zabarwiony z niebieskim odcieniem. Barwnik barwi wełnę z kwaśnej kąpieli na fioletowe odcienie, które po dodatkowym chromowaniu przechodzą w żywą niebieskoszarą barwę o bardzo dużej trwałości, mianowicie na folorowanie, dekatyzowanie, karbonizowanie i działanie światła oraz o dobrej barwie w świetle sztucznym. Barwnik można również sto-

sować do barwienia sposobem metachromowym; posiada on dużą zdolność równomiernego krycia.

Odpowiedni barwnik z kwasu 1-karboetoksyamino-7-oksynaftaleno-4-sulfonowego wyróżnia się jeszcze lepszą rozpuszczalnością i daje przy chromowaniu na wełnie niebieskoszare barwy o odcieniu nieco bardziej czerwonym i takiej samej dobrej odporności na działanie czynników zewnętrznych.

Przykład V. 14,4 części 6-chloro-2-aminofenolu dwuazuje się i roztwór dwuazowy łączy się z roztworem 32 części kwasu 1-karboetoksyamino-7-oksynaftaleno-3-sulfonowego, zawierającym węglan sodu w nadmiarze. Po skończonym sprzęganiu barwnik oddziela się i suszy. Jest to ciemny proszek, który rozpuszcza się w wodzie z fioletowym zabarwieniem, w stężonym kwasie siarkowym — z czerwonym zabarwieniem i barwi wełnę z kwaśnej kąpieli na bordo odcienie, które przy chromowaniu przechodzą w szarą barwę z czerwonym odcieniem, która obok bardzo dobrych innych właściwości wyróżnia się doskonałą trwałością na działanie światła i posiada dobrą zdolność krycia.

W przypadku stosowania kwasu 1-karboetoksyamino-7-oksynaftaleno-4 - sulfonowego otrzymuje się barwnik o zupełnie podobnych właściwościach.

Przykład VI. 18 części 4,6-dwuchloro-2-aminofenolu dwuazuje się w zwykły sposób. Związek dwuazowy wprowadza się do roztworu 36,5 części kwasu 1-(karbocykloheksylooksy)-amino-7-oksynaftaleno-3-sulfonowego, zawierającego węglan sodu w nadmiarze, i miesza w zwykłej temperaturze, aż do zniknięcia związku dwuazowego. Odfiltrowany i wysuszony barwnik jest ciemnym proszkiem, który rozpuszcza się w wodzie i roztworze węglanu sodu z fioletowoniebieskim zabarwieniem, w stężonym kwasie siarkowym — z czerwonym zabar-

wieniem o niebieskim odcieniu i barwi wełnę z kwaśnej kąpeli na fioletowe odcienie, które przy dodatkowym chromowaniu przechodzą w żywą niebieskoszarą barwę o bardzo dobrej odporności na działanie światła, folowanie, dekatyzowanie i karbonizowanie. Chromowane wybarwienia posiadają dobrą barwę w świetle sztucznym. Barwnik może być również stosowany do barwienia sposobem metachromowym.

Jeżeli zamiast 4,6-dwuchloro-2-aminofenolu zastosuje się jako składnik dwuazowy 4-chloro-6-bromo-2-aminofenol, 4-bromo-6-chloro-2-aminofenol lub 4,6-dwubromo-2-aminofenol, wówczas otrzymuje się barwniki o podobnych właściwościach wybarwiania.

Jeżeli zamiast kwasu 1-(karbocykloheksylooksy)-amino-7-oksynaftaleno-3-sulfonowego zastosuje się kwas 1-(karbobenzyllooksy)-amino-7-oksynaftaleno-3-sulfonowy lub 1-(karbofenyllooksy)-amino-7-oksynaftaleno-3-sulfonowy, 1-(karbo-[2'-metylo]-fenylooksy) - amino-7-oksynaftaleno-3-sulfonowy lub 1-(karbo-[4'-metoksy]-fenylooksy) - amino-7-oksynaftaleno-3-sulfonowy, wówczas otrzymuje się barwniki, które przy chromowaniu na włóknach dają również cenne trwałe niebieskoszare barwy.

Odpowiednie barwniki, w których jako składniki sprzęgania zastosowano podobne pochodne acylowe kwasu 1-amino-7-oksynaftaleno-4-sulfonowego, dają przy chromowaniu nieco czerwienie, bardziej kryjące szare odcienie o takiej samej dobrej odporności na działanie czynników zewnętrznych.

Przykład VII. 14,4 części 4-chloro-2-aminofenolu dwuazuje się i związek dwuazowy łączy z roztworem 36,5 części kwasu 1-(karbocykloheksylooksy)-amino-7-oksynaftaleno-4-sulfonowego, zawierającym węglan sodu w nadmiarze. Oddzielony i wysuszony barwnik jest fioletowym proszkiem, który rozpuszcza się w wodzie z fio-

lowym zabarwieniem, w stężonym kwasie siarkowym — z czerwono-fioletowym zabarwieniem, a w roztworze węglanu sodu — z fioletowym zabarwieniem o niebieskim odcieniu. Barwi on wełnę na bordoczerwone odcienie, które przy chromowaniu przechodzą w bardzo trwałą szarą barwę.

Odpowiedni barwnik z tego samego składnika dwuazowego i kwasu 1-(karbocykloheksylooksy)-amino-7-oksynaftaleno-3-sulfonowego barwi po chromowaniu na nieco żywsze bardziej niebieskie odcienie szare o takiej samej odporności.

Przykład VIII. 14,4 części 6-chloro-2-aminofenolu dwuazuje się i roztwór dwuazowy łączy z roztworem 37,3 części kwasu 1-(karbobenzyllooksy)-amino-7-oksynaftaleno-3-sulfonowego, zawierającym węglan sodu w nadmiarze. Po skończonym sprzęganiu barwnik oddziela się i suszy. Jest to ciemnoniebieski proszek, który rozpuszcza się w wodzie z niebieskim zabarwieniem o czerwonym odcieniu, w stężonym kwasie siarkowym — z czerwonym zabarwieniem, a wełnę barwi z kąpeli, zawierającej kwas octowy, na bordo odcienie, które przy chromowaniu przechodzą w szarą barwę o czerwonym odcieniu i bardzo odporną na działanie czynników zewnętrznych.

Przykład IX. 16,8 części 4-metylo-6-nitro-2-aminofenolu dwuazuje się. Otrzymaną zawiesinę dwuazową łączy się z roztworem 37,3 części kwasu 1-(karbobenzyllooksy) - amino-7-oksynaftaleno-3-sulfonowego, zawierającym węglan sodu w nadmiarze. Oddzielony i wysuszony barwnik jest ciemnoniebieskim proszkiem, który rozpuszcza się w wodzie lub roztworze węglanu sodu z niebieskim zabarwieniem, a w stężonym kwasie siarkowym z czerwonym zabarwieniem o niebieskim odcieniu. Barwi on wełnę na fioletowe odcienie, które przy chromowaniu przechodzą w bardzo trwałą niebieskoszarą barwę.

Jeżeli połączy się równoważne ilości związku dwuazowego, otrzymanego z 4-chloro-6-nitro-2-aminofenolu, z tym samym składnikiem sprzęgania, wówczas otrzymuje się barwnik, który barwi wełnę na niebieskie odcienie, przechodzące przy dodatkowym chromowaniu w bardzo trwałą szarą barwę o zielonym odcieniu, podczas gdy przy stosowaniu 4-nitro-2-aminofenolu jako składnika dwuazowego otrzymuje się barwnik, który barwi wełnę na brudne fioletowe odcienie, przechodzące przy chromowaniu w bardzo trwałą oliwkową barwę o niebieskim odcieniu.

Przykład X. Roztwór dwuazowy, otrzymany z 22,4 części kwasu 4-chloro-2-aminofenolo-6-sulfonowego, wlewa się do roztworu 37,3 części kwasu 1-(karbobenzyl-oxy)-amino-7-oksynaftaleno-3-sulfonowego, zadanego węglanem sodu w nadmiarze, i miesza, aż do skończenia sprzęgania. Oddzielony i wysuszony barwnik jest niebieskim proszkiem, który rozpuszcza się w wodzie z fioletowym zabarwieniem, w kwasach mineralnych — z czerwonym zabarwieniem i barwi wełnę z kwaśnej kąpieli na czerwone odcienie, które przy chromowaniu przechodzą w niebieskoszarą barwę o dobrej odporności, zwłaszcza na działanie światła, folowanie i dekatyzowanie.

Przykład XI. 17,8 części 4,6-dwuchloro-2-aminofenolu dwuazuje się i związek dwuazowy oddziela. Pastę otrzymaną w ten sposób wprowadza się do roztworu 35,8 części *N*-fenyłomocznika kwasu 1-amino-7-oksynaftaleno-3-sulfonowego, zadanego węglanem sodu w nadmiarze, i miesza, aż do skończenia sprzęgania. Oddzielony i wysuszony barwnik jest ciemnoniebieskim proszkiem, który rozpuszcza się w roztworze węglanu sodu z niebieskim za-

barwieniem, a w stężonym kwasie siarkowym — z czerwonym zabarwieniem o niebieskim odcieniu. Barwi on wełnę z kwaśnej kąpieli na fioletowe odcienie, które przy chromowaniu przechodzą w niebieskoszarą barwę o zielonym odcieniu, nadzwyczaj trwałą i bardzo ładną w świetle sztucznym.

Przykład XII. Roztwór związku dwuazowego, otrzymany z 14,4 części 6-chloro-2-amino-1-fenolu, wlewa się do roztworu 35,8 części *N*-fenyłomocznika kwasu 1-amino-7-oksynaftaleno-3-sulfonowego, zadanego węglanem sodu w nadmiarze, i miesza, aż do skończenia sprzęgania. Oddzielony i wysuszony barwnik jest ciemnoniebieskim proszkiem, który rozpuszcza się w wodzie z fioletowym zabarwieniem, a w rozcieńczonych kwasach mineralnych i stężonym kwasie siarkowym — z czerwonym zabarwieniem. Barwi on wełnę na bordo odcienie, które przy dodatkowym chromowaniu przechodzą w obojętną szarą barwę o bardzo dobrej trwałości.

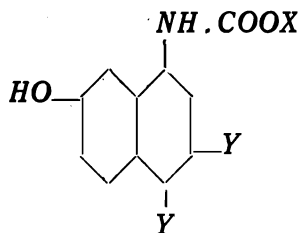
Barwniki o zupełnie podobnych odcieniach wybarwień i takiej samej dobrej trwałości otrzymuje się, jeżeli jako składniki sprzęgania stosuje się np. *N*-butylo-mocznik, cykloheksylomocznik albo benzylomocznik kwasu 1-amino-7-oksynaftaleno-3-sulfonowego, podczas gdy przy stosowaniu odpowiednich moczników kwasu 1-amino-7-oksynaftaleno-4-sulfonowego uzyskuje się po chromowaniu na włóknach nieco bardziej kryjące odcienie wybarwień.

Składniki dwuazowe mogą się zmieniać w szerokich granicach, przy czym można zwłaszcza stosować aminofenole, wymienione w przykładach I—X oraz w poniższych tabelach.

Składnik dwuazowy	Składnik sprzęgania	Barwa roztworu w: steżonym kwasie siarkowym	roztworze węglanu sodu	Barwa dodatkowo chromowanych wy- barwień na wełnie
Kwas 6-chloro-2-amino-1-oksybenzeno-4-sulfonowy	Kwas 1-karboetoksyamino-7-oksynaftaleno-3-sulfonowy	czerwona	fiolkowa	szara
Kwas 4-metylo-2-amino-1-oksybenzeno-6-sulfonowy	Taki sam	czerwona z niebieskim odcieniem	niebieska	szara z niebieskim odcieniem
Kwas 4-chloro-2-amino-1-oksybenzeno-6-sulfonowy	Kwas 1-karboetoksyamino-7-oksynaftaleno-3-sulfonowy	czerwona z niebieskim odcieniem	fiolkowa	niebieskoszara
4,6-dwuchloro-2-amino-1-oksybenzen	Kwas 1-karbometoksyamino-7-oksynaftaleno-3-sulfonowy	czerwona z niebieskim odcieniem	fiolkowa	niebieskoszara
Kwas 2-amino-1-oksybenzeno-4-sulfonowy	Kwas 1-karboetoksyamino-7-oksynaftaleno-4-sulfonowy	czerwona	czerwona z niebieskim odcieniem	szara
Kwas 6-nitro-2-amino-1-oksybenzeno-4-sulfonowy	Taki sam	czerwona	niebieska	zielonoszara
6-nitro-4-metylo-2-amino-1-oksybenzen	Kwas 1-karbometoksyamino-7-oksynaftaleno-3-sulfonowy	czerwona z niebieskim odcieniem	niebieska	szara z zielonym odcieniem
4-chloro-6-nitro-2-amino-1-oksybenzen	Taki sam	czerwona z niebieskim odcieniem	niebieska	szara z zielonym odcieniem
4-chloro-5-nitro-2-amino-1-oksybenzen	Taki sam	czerwona z niebieskim odcieniem	fiolkowa	zielonoszara
5-nitro-2-amino-1-oksybenzen	Kwas 1-karboetoksyamino-7-oksynaftaleno-3-sulfonowy	czerwona z niebieskim odcieniem	niebieska z czerwonym odcieniem	zielonoszara
6-chloro-4-nitro-2-amino-1-oksybenzen	Taki sam	czerwona	czerwona z niebieskim odcieniem	oliwkowoszara
4-nitro-2-amino-1-oksybenzen	Taki sam	czerwona	czerwona z niebieskim odcieniem	oliwkowoszara
Kwas 4-nitro-2-amino-1-oksybenzeno-6-sulfonowy	Kwas 1-karboetoksyamino-7-oksynaftaleno-3-sulfonowy	czerwona	czerwona z niebieskim odcieniem	zielonoszara
Kwas 6-nitro-2-amino-1-oksybenzeno-4-sulfonowy	Taki sam	czerwona	niebieska z czerwonym odcieniem	zielonoszara
4,6-dwunitro-2-amino-1-oksybenzen	Taki sam	czerwona	czerwona	oliwkowoszara
Kwas 4,6-dwuchloro-2-amino-1-oksybenzenosulfonowy	Taki sam	czerwona z niebieskim odcieniem	niebieska z czerwonym odcieniem	szara
4-chloro-2-amino-1-oksybenzen	Kwas (karbo-1-izobutoksy)-amino-7-oksynaftaleno-3-sulfonowy	czerwona z niebieskim odcieniem	niebieska	szara z niebieskim odcieniem

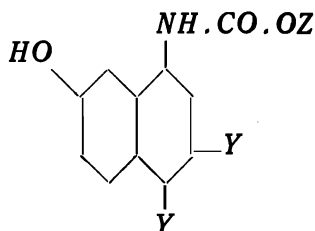
Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania barwników azowych, znamienny tym, że ortodwuazofenole łączy się w środowisku zasadowym ze składnikami sprzęgania o wzorze ogólnym



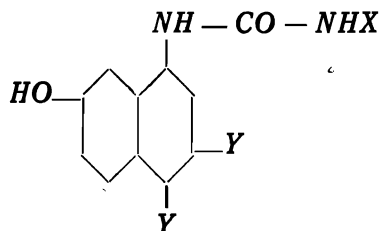
w którym X oznacza resztę alkylową, jedna zaś litera Y oznacza grupę kwasu sulfonowego, a druga litera Y — wodór.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że ortodwuazofenole łączy się w środowisku zasadowym ze składnikami sprzęgania o wzorze ogólnym



w którym jedna litera Y oznacza wodór, druga litera Y — grupę kwasu sulfonowego, a litera Z oznacza resztę aralkylową, cykloalkylową lub arylową.

3. Sposób według zastrz. 1—2, znamienny tym, że ortodwuazofenole łączy się w środowisku zasadowym ze składnikami sprzęgania o wzorze ogólnym



w którym X oznacza resztę alkylową, aralkylową, cykloalkylową lub arylową, jedna zaś litera Y oznacza grupę kwasu sulfonowego, a druga — wodór.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft
Zastępca: inż. J. Wyganowski
rzecznik patentowy