

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 29495.

22 2,23/16
Kl. 22 e, 8.
C09B, 23/16

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

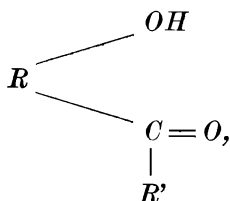
Sposób wytwarzania barwników azometinowych, zawierających metal.

Zgłoszono 14 kwietnia 1938 r.

Udzielono 23 grudnia 1940 r.

Pierwszeństwo: 16 kwietnia 1937 r. (Niemcy).

Stwierdzono, że otrzymuje się cenne barwniki azometinowe, zawierające metal, jeżeli związkami *o*-oksykarbonyłowymi o ogólnym wzorze



w którym litera *R* oznacza resztę aromatyczną, a litera *R'* — wodór lub resztę organiczną, działa się na aromatyczne związki *o*-oksyaminowe w obecności środków, odszczepiających chrom, w wodzie lub w

rozpuszczalnikach organicznych albo w ich mieszaninach.

Jako produkty wyjściowe można stosować np. *o* - aminofenole, nitro - *o* - aminofenole, 1 - amino - 2,4 - dwuoksybenzen, 1 - amino - 2,4 - dwuoksy - 5 - aminobenzen, *o* - amino - oksykarbazol, 3,3' - dwuoksybenzydyne, *o* - aminonaftole, *o* - aminooksyantrachinony lub też kwasy sulfonowe karbonowe tych związków. Spośród związków karbonylowych należy wymienić: aldehyd salicylowy, aldehyd 2 - oksy - 1 - naftoesowy i aldehyd 1 - oksy - 2 - naftoesowy, *o* - oksyacetofenon, 2 - acetylo - 1 - naftol, karbazolo - *o* - oksyaldehyd, antraceno - *o* - oksyaldehyd i ich pochodne, które już same mogą stanowić barwniki.

Środkami odszczepiającymi chrom można działać zarówno pod ciśnieniem zwykłym, jak i pod ciśnieniem zwiększonym.

Barwniki, wytwarzane w ten sposób, można stosować np. do barwienia wełny, jedwabiu, skóry, bawełny i sztucznego jedwabiu lub do wytwarzania barwnych laków. Z punktu widzenia ich budowy chemicznej stanowią one barwniki azometinowe, zawierające chrom. W przeciwieństwie do barwników azometinowych, na ogół bardzo wrażliwych na działanie kwasów, omawiane związki są o tyle odporne na działanie kwasów, że nadają się również do barwienia w kwaśnej kąpeli.

Przykład I. Do wrzącej mieszaniny, składającej się z 23,4 części wagowych kwasu 4 - nitro - 2 - aminofenolo - 6 - sulfonowego, 28 części wagowych krystalicznego octanu sodu i 12,2 części wagowych aldehydu salicylowego oraz 200 części wagowych wody, dodaje się roztwór mrówczanu chromu, otrzymany z 9,1 części wagowych tlenku chromu, 19 części wagowych 85% - owego kwasu mrówkowego i 100 części wagowych wody. Po gotowaniu pod chłodnicą zwrotną w ciągu około 3 godzin roztwór odparowuje się. Otrzymany związek można również wysoliczyć, odessać i wysuszyć.

Otrzymany barwnik powstaje również, jeżeli mieszaninę reakcyjną będzie się ogrzewało w ciągu 2 godzin do temperatury 120°C. Otrzymany w ten sposób barwnik, będący kompleksowym związkiem chromowym azometinu, utworzonego, jak wyżej podano, z aldehydu o-oksybenzoesowego i kwasu 4-nitro-2-aminofenolo-6-sulfonowego, barwi wełnę, jedwab, skórę lub lakiery z estrów celulozy równomiernie na trwałe żółte odcienie.

Zamiast kwasu 4-nitro-2-aminofenolo-6-sulfonowego można również stosować kwas 6-nitro-2-aminofenolo-4-sulfonowy, kwas 4-chloro-2-aminofenolo-6-sulfonowy, kwas 2-aminofenolo-4-sulfonowy, kwas 4-

metylo - 2 - aminofenolo - 6 - sulfonowy lub kwas 4-acetoamino-2-aminofenolo-6-sulfonowy albo też kwas 2-aminofenolo-4,6-dwusulfonowy, przy czym otrzymuje się również związki barwiące na żółte odcienie. Stosując kwas 2,3-aminonaftolo-6-sulfonowy otrzymuje się barwnik, dający zabarwienia żółtopomarańczowe, przy stosowaniu zaś kwasu 1,2-aminonaftolo-4-sulfonowego uzyskuje się barwnik, dający żółtobrazowawe zabarwienia. Zamiast mrówczanu chromu można stosować i inne sole chromu.

Przykład II. Do wrzącego roztworu, zawierającego 20,4 części wagowych kwasu 2,6-dwuaminofenolo-4-sulfonowego i 28 części wagowych krystalicznego octanu sodu w 200 częściach wagowych wody, wprowadza się 24,4 części wagowych aldehydu salicylowego i po krótkotrwałym gotowaniu albo też jednocześnie wprowadza się roztwór mrówczanu chromu, odpowiadający 9 częściom wagowym tlenku chromu. Po gotowaniu w ciągu około 4 godzin powstały barwnik, będący kompleksowym związkiem chromowym azometinu, utworzonego, jak wyżej podano, z aldehydu o-oksybenzoesowego i kwasu 2,6-dwuaminofenolo-4-sulfonowego, wysala się solą kuchenną, odsysa i suszy. Barwi on wełnę, jedwab i skórę na trwałe pomarańczowe odcienie.

Przykład III. W 200 częściach wagowych wody ogrzewa się do wrzenia 20,2 części wagowych kwasu 2-oksybenzaldehydo-5-sulfonowego, 28 części wagowych krystalicznego octanu sodu oraz 19,9 części wagowych 2-aminofenolu i zadaje roztworem mrówczanu chromu, otrzymanym z 9,1 części wagowych tlenku chromu, 18 części wagowych 85% - owego kwasu mrówkowego i 100 części wagowych wody. Po gotowaniu w ciągu dłuższego czasu roztwór odparowuje się. Barwnik otrzymany w ten sposób, będący kompleksowym związkiem chromowym azometinu, utwo-

rzanego, jak wyżej podano, z kwasu 2-oksybenzaldehydo-5-sulfonowego i 2-aminofenolu, barwi wełnę na trwałe żółte odcienie.

Zamiast 2-aminofenolu można stosować 4-chloro-2-aminofenol, 4-nitro-2-aminofenol, 4,6-dwunitro-2-aminofenol, 6-nitro-4-chloro-2-aminofenol, 2,6-dwuamino-4-metylofenol i podobne 2-aminofenole. Barwniki, otrzymywane w ten sposób, dają zabarwienia żółte do pomarańczowo-brązowych.

Stosując 2-oksy-3-aminoantrachinon otrzymuje się barwnik, dający brązowe zabarwienia.

Przykład IV. Mieszaninę, składającą się z 20,2 części wagowych kwasu 2-oksybenzaldehydo-5-sulfonowego, 28 części wagowych krystalicznego octanu sodu i 10,8 części wagowych 3,3'-dwuoksy-4,4'-dwuaminodwufenyłu, ogrzewa się z 300 częściami wagowymi wody. Następnie do roztworu tego dodaje się roztwór mrówczanu chromu, odpowiadający 9 częściom wagowym tlenku chromu. Po gotowaniu mieszaniny reakcyjnej w ciągu 6—10 godzin odśadcza się nierozpuszczalne zanieczyszczenia i otrzymany przesącz odparowuje. Wytworzony barwnik, będący kompleksowym związkiem chromowym azometinu, utworzonego z kwasu 2-oksybenzaldehydo-5-sulfonowego i 3,3'-dwuoksy-4,4'-dwuaminofenyłu, barwi wełnę na kolor pomarańczowy z brązowym odcieniem; barwi on również wiskozę.

Przykład V. Mieszaninę, składającą się z 23,4 części wagowych kwasu 4-nitro-2-aminofenolo-6-sulfonowego, 28 części wagowych krystalicznego octanu sodu i 17,2 części wagowych aldehydu 2-oksy-1-naftoesowego gotuje się z 300 częściami wagowymi wody, po czym dodaje się roztwór mrówczanu chromu, odpowiadający 9 częściom wagowym tlenku chromu. Po gotowaniu mieszaniny reakcyjnej w ciągu dłuższego czasu krystalizuje barwnik,

będący kompleksowym związkiem chromowym azometinu, utworzonego, jak wyżej podano, z aldehydu 2-oksy-1-naftoesowego i kwasu 4-nitro-2-aminofenolo-6-sulfonowego. Po ochłodzeniu roztworu wytworzony barwnik odsysa się i suszy. Barwi on wełnę na kolory pomarańczowe z brązowym odcieniem.

Aldehyd oksynaftoesowy daje z kwasem 1,2-aminonaftolo-4-sulfonowym barwnik, barwiący na czerwony kolor.

Podobne barwniki otrzymuje się stosując rozmaite kwasy 2-oksy-1-naftoesoaldehydo-jedno- i -dwusulfonowe, jak również aldehyd 1-oksy-2-naftoesowy i jego kwasy sulfonowe.

Przykład VI. 37,4 części wagowych barwnika, który otrzymuje się przez zdwuazowanie 21,8 części wagowych kwasu 4-nitroanilino-2-sulfonowego i sprzężenie z 12,2 częściami wagowymi aldehydu salicylowego, rozpuszcza się w 500 częściach wagowych wody, po czym do wytworzonego roztworu wprowadza się w temperaturze wrzenia 23,4 części wagowych kwasu 4-nitro-2-aminofenolo-6-sulfonowego, 28 części wagowych krystalicznego octanu sodu i roztwór mrówczanu chromu, odpowiadający 9 częściom wagowym tlenku chromu. Po gotowaniu w ciągu 4 godzin otrzymaną ciecz odparowuje się. Wytworzony barwnik, będący kompleksowym związkiem chromowym azometinu, utworzonego, jak wyżej podano, z barwnika azowego, powstałego z dwuazowanego kwasu 4-nitroanilino-2-sulfonowego, sprzęgniętego z aldehydem 2-oksybenzoesowym, oraz z kwasu 4-nitro-2-aminofenolo-6-sulfonowego, barwi wełnę, jedwab i skórę na trwałe brązowopomarańczowe odcienie.

Aldehyd salicylowy albo np. aldehyd 1-oksy-2-naftoesowy można sprzęgać z najrozmaitszymi związkami dwuazowymi. W ten sposób można otrzymać znaczną liczbę zabarwionych oksyaldehydów, któ-

re następnie można poddawać reakcji z najrozmaitszymi *o*-aminofenolami i solami chromu.

Barwniki, otrzymywane w ten sposób, posiadają zmienne, częściowo bardzo dobre powinowactwo do włókien, np. do bawełny, wełny lub jedwabiu. Dzięki wielkiej różnorodności stosowanych materiałów wyjściowych uzyskuje się rozmaite odcienie prawie wszystkich kolorów.

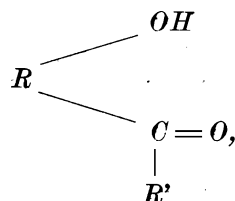
Przykład VII. Mieszaninę, składającą się z 14 części wagowych 2,4-dwuoksybenzaldehydu, 23,4 części wagowych 4-nitro-2-aminofenolo-6-sulfonianu sodu, 250 części wagowych wody oraz roztworu mrówczanu chromu, otrzymanego w sposób opisany w przykładzie I, ogrzewa się w ciągu 1 godziny do temperatury 110°C. Po wysoleniu otrzymuje się barwnik, będący kompleksowym związkiem chromowym azometinu, utworzonego, jak wyżej podano, z aldehydu 2,4-dwuoksybenzoesowego i kwasu 4-nitro-2-aminofenolo-6-sulfonowego. Barwi on wełnę bardzo równomiernie na bordoczerwone odcienie, bardzo trwałe na pranie i folowanie.

Przykład VIII. 23,4 części wagowych kwasu 4-nitro-2-aminofenolo-6-sulfonowego dwuazuje się i sprzęga z 14,5 częściami wagowymi 2,4-dwuoksybenzaldehydu w wodzie, zawierającej dwuwęglan sodu. Następnie powstały barwnik dwuoksyazowy wysala się, odsysa i poddaje reakcji z równocząsteczkową ilością kwasu 4-nitro-2-aminofenolo-6-sulfonowego ogrzewając w wodnym roztworze. Do mieszaniny reakcyjnej dodaje się roztwór mrówczanu chromu, wytworzony z 18,5 części wagowych tlenku chromu, 38 części wagowych 85%-owego kwasu mrówkowego

i 200 części wagowych wody, a otrzymaną mieszaninę gotuje się pod chłodnicą zwrotną w ciągu dłuższego czasu. Otrzymuje się barwnik, będący kompleksowym związkiem chromowym azometinu, utworzonego, jak wyżej podano, z barwnika azowego, wytworzonego z dwuazowanego kwasu 4-nitro-2-aminofenolo-6-sulfonowego, sprzęgniętego z aldehydem 2,4-dwuoksybenzoesowym, oraz z kwasu 4-nitro-2-aminofenolo-6-sulfonowego. Barwi on skórę i wełnę na trwałe czerwono-brązowe odcienie.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania barwników azometinowych, zawierających metal, znamieny tym, że związkami *o*-oksykarbonyłowymi o ogólnym wzorze



w którym litera *R* oznacza resztę aromatyczną, a litera *R'* — wodór lub resztę organiczną, działa się na aromatyczne związki *o*-oksyaminowe w wodzie lub w organicznych rozpuszczalnikach względnie w ich mieszaninach w obecności środków, odszczepiających chrom.

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