

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

64 246

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl 22 a, 29/32

Zgłoszono: 08.III.1967 (P 119 410)

Pierwszeństwo: _____

MKP C 09 b, 29/32

Opublikowano: 20.XII.1971

UKD

Współtwórcy wynalazku: Andrzej Wawrzyniak, Edward Kubicki

Właściciel patentu: Politechnika Łódzka, Łódź (Polska)

Sposób wytwarzania barwników formazyłowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania barwników formazyłowych przeznaczonych do barwienia lub drukowania wyrobów z włókien celulozowych.

Dotychczas znane barwniki formazyłowe wytwarzane są jako kompleksy metaliczne typu 1:1 lub 1:2 z przeznaczeniem do barwienia wyrobów z włókien białkowych lub poliamidowych.

Barwniki formazyłowe według wynalazku o wzorze ogólnym 1, w którym Ar_1 oznacza pierścień benzenowy posiadający w położeniu orto do wiązania azowego grupę OH oraz w dowolnych położeniach podstawnik X oznaczający grupę SO_2NH_2 , SO_2NHR lub SO_2NHAr , przy czym R oznacza resztę alkilową o 1—5 atomach węgla, Ar oznacza resztę fenyłową i ewentualnie dalsze podstawniki, takie jak atom chloru lub grupę nitrową, Ar_2 oznacza pierścień benzenowy lub naftalenowy posiadający w położeniu orto do wiązania hydrazonowego podstawnik V_1 , który oznacza grupę OH lub atom wodoru oraz w dowolnych położeniach grupę SO_3H i dalsze podstawniki, jak atom chloru lub grupę nitrową, n oznacza liczbę 1 lub 2, Y oznacza resztę CN, $COCH_3$ lub COC_6H_5 , albo kompleksy tych barwników z metalami o liczbie koordynacyjnej 4 lub 6 nadają się do barwienia lub drukowania wyrobów z włókien celulozowych.

Sposobem według wynalazku barwniki formazyłowe o wzorze ogólnym 1, w którym wszystkie

2

symbole mają wyżej podane znaczenia wytwarza się ze zdwuazowanych związków o wzorze ogólnym 2, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenia, poddając te związki sprzęganiu ze związkami hydrazonowymi o wzorze ogólnym 3, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenia, korzystnie w wodnym roztworze zasadowym od wodorotlenków lub węglanów alkalicznych w temperaturze 0—10°C.

Najkorzystniej stosowanymi związkami o wzorze ogólnym 2, są 2-aminofenolo-4-sulfonamid, 2-aminofenolo-6-nitro-4-sulfonamid, 2-aminofenolo-4-sulfonmetyloamid, 2-aminofenolo-5-sulfonamid, 2-aminofenolo-4-chloro-5-sulfonamid i inne.

Jako związki hydrazonowe o wzorze ogólnym 3 stosuje się produkty otrzymane przez sprzęganie zdwuazowanych amin o wzorze ogólnym 4, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenia, z kwasami acetylooctowym, benzoiloctowym lub cyjanooctowym albo ich estrami etylowymi lub metylowymi.

Stosując do wytwarzania związków hydrazonowych o wzorze ogólnym 3 zdwuazowane fenyloaminy lub naftyloaminy zawierające w cząsteczkach w dowolnych położeniach grupy sulfonowe proces sprzęgania dokonuje się z kwasem acetylooctowym, benzoiloctowym lub cyjanooctowym w wodnym środowisku słabo kwaśnym w obecności octanu sodowego. Reakcja sprzęgania zachodzi

przy równoczesnej dekarboksylacji składnika biernego.

Stosując do wytwarzania związków hydrazonowych o wzorze ogólnym 3 zdwuazowane pochodne 2-aminofenolu, 1-amino-2-naftolu lub podobne, proces sprzęgania wykonuje się przy użyciu estrów powyższych kwasów, jak estrem acetylooctowym, prowadząc reakcję w środowisku wodnozasadowym od węgla sodowego, po zakończeniu reakcji sprzęgania przeprowadza się hydrolizę produktu i jego dekarboksylację ogrzewając produkt sprzęgania z wodnym roztworem węgla sodowego lub wodorotlenku sodowego do temperatury 100°C.

Niżej podane przykłady bliżej wyjaśniają istotę wynalazku nie ograniczając jego zakresu. W poniższych przykładach części wagowe oznaczają gramy, części objętościowe — mililitry.

Przykład I. 29,5 części wagowych kwasu 1, 2-dwuazooksy-6-nitronaftaleno-4-sulfonowego poddaje się reakcji sprzęgania rozpuszczając go uprzednio w 200 częściach objętościowych wody z dodatkiem 11,0 części wagowych węgla sodowego z 16 częściami wagowymi estru acetylooctowego w 110 częściach wagowych 10%-owego roztworu węgla sodowego w temperaturze 10°C.

Po zakończeniu reakcji sprzęgania utworzony związek wydziela się, odsącza, a otrzymaną pastę rozbełtuje się w 400 częściach objętościowych wody, dodaje 26,5 części wagowych węgla sodowego i mieszając ogrzewa do temperatury 100°C. Po 30 minutach mieszania otrzymany roztwór oziębia się do temperatury 10°C, dodaje 11,0 części wagowych węgla sodowego i sprzęga z dwuazozwiązkiem otrzymanym z 21,6 części wagowych 2-aminofenolo-4-sulfonetyloamidu. Po zakończeniu reakcji sprzęgania utworzony związek formazyłowy wydziela się, odsącza i suszy.

Przykład II. 17,3 części wagowych kwasu 4-aminobenzenosulfonowego poddaje się procesowi dwuazowania w zwykły sposób i sprzęga z 11,2 częściami wagowymi kwasu acetylooctowego w 250 częściach wagowych 10%-owego wodnego roztworu octanu sodowego w temperaturze 5°C. Utworzony związek odsącza się, a otrzymaną pastę rozbełtuje się w 500 częściach objętościowych wody o temperaturze 10°C, dodaje się 13,3 części wagowych 30%-owego wodnego roztworu wodorotlenku sodowego i sprzęga z dwuazozwiązkiem otrzymanym z 23,3 części wagowych 2-aminofenolo-6-nitro-4-sulfonamidu. Po zakończeniu reakcji sprzęgania otrzymany związek formazyłowy wytrąca się przez wysolenie i zubożenie roztworu, odsącza i suszy.

Przykład III. 22,3 części wagowych kwasu 2-aminofenolo-4-nitro-6-sulfonowego dwuazuje się w zwykły sposób i sprzęga z 23 częściami wagowymi benzoilooctanu etylowego w 110 częściach wagowych 10%-owego roztworu węgla sodowego w temperaturze 10°C.

Po zakończeniu reakcji sprzęgania utworzony związek odsącza się, a otrzymaną pastę rozbełtuje się w 500 częściach objętościowych wody, dodaje 26,5 części wagowych węgla sodowego i mieszając ogrzewa do temperatury 100°C. Po 30 minu-

tach mieszania otrzymany roztwór oziębia się do temperatury 10°C, dodaje 11 części wagowych węgla sodowego i sprzęga z otrzymanym, w zwykły sposób, dwuazozwiązkiem z 22,2 części wagowych 2-aminofenolo-4-chloro-5-sulfonamidu. Po zakończeniu reakcji sprzęgania utworzony barwnik formazyłowy wydziela się, odsącza i suszy.

Przykład IV. 22,3 części wagowych kwasu 1-naftyloamino-4-sulfonowego dwuazuje się, w zwykły sposób i sprzęga z 18,1 częściami wagowymi kwasu benzoilooctowego w 250 częściach wagowych 10%-owego wodnego roztworu octanu sodowego w temperaturze 5°C.

Utworzony związek odsącza się a otrzymaną pastę rozbełtuje w 500 częściach objętościowych wody o temperaturze 10°C, dodaje 13,3 części wagowych 30%-owego wodnego roztworu wodorotlenku sodowego i sprzęga z dwuazozwiązkiem otrzymanym przez dwuazowanie w zwykły sposób 26,4 części wagowych 2-aminofenolo-4-sulfonfenyloamidu. Po zakończeniu reakcji sprzęgania utworzony barwnik formazyłowy wytrąca się przez wysolenie i zubożenie roztworu, odsącza i suszy.

Przykład V. 17,3 części wagowych kwasu 3-aminobenzenosulfonowego poddaje się procesowi dwuazowania w zwykły sposób i otrzymany dwuazozwiązek sprzęga z 12,5 częściami wagowymi cyjanooctanu etylowego w 300 częściach objętościowych wody dodając stopniowo w czasie reakcji sprzęgania 26,6 części wagowych 30%-owego wodnego roztworu wodorotlenku sodowego i utrzymuje temperaturę reakcji 5°C.

Po zakończeniu sprzęgania produkt wytrąca się przez wysolenie i zubożenie roztworu, odsącza, po czym otrzymaną pastę rozbełtuje w 500 częściach objętościowych wody. Po dodaniu 26,6 części wagowych 30%-owego wodnego roztworu wodorotlenku sodowego otrzymany roztwór ogrzewa się do temperatury 100°C i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 15 minut. Roztwór oziębia się następnie do temperatury 10°C i sprzęga z dwuazozwiązkiem otrzymanym przez zdwuazowanie w zwykły sposób 20,2 części wagowych 2-aminofenolo-4-sulfonmetyloamidu, przy dodatku 13,3 części wagowych 30%-owego wodnego roztworu wodorotlenku sodowego. Po zakończeniu sprzęgania barwnik formazyłowy wysala się zubożniając jednocześnie zasolony odczyn środowiska, odsącza i suszy.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania barwników formazyłowych o wzorze ogólnym 1, w którym Ar₁ oznacza pierścień benzenowy posiadający w położeniu orto do wiązania azowego grupę OH oraz w dowolnych położeniach podstawnik X oznaczający grupę SO₂NH₂, SO₂NHR lub SO₂NHAr, przy czym R oznacza resztę alkilową o 1—5 atomach węgla, Ar oznacza resztę fenyłową i ewentualnie dalsze podstawniki takie jak atom chloru lub grupę nitrową, Ar₂ oznacza pierścień benzenowy lub naftalenowy posiadający w położeniu orto do wiązania hydra-

zonowego podstawnik V_1 , który oznacza grupę OH lub atom wodoru oraz w dowolnych położeniach grupę SO_3H i dalsze podstawniki, jak atom chloru lub grupę nitrową, n oznacza liczbę 1 lub 2, Y oznacza resztę CN, $COCH_3$ lub COC_6H_5 , **znamienny tym**, że zdwuazowany związek o wzorze ogólnym 2, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenia poddaje się sprzęganiu ze związkiem hydrazonowym o ogólnym wzorze 3, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenia, korzystnie w wodnym roztworze zasadowym od wodorotlenków lub węglanów alkalicznych o temperaturze $0-10^\circ C$.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się związek hydrazonowy o wzorze ogólnym 3, w którym V_1 oznacza atom wodoru, a wszystkie pozostałe symbole mają wyżej podane znaczenia, otrzymany przez sprzęganie zdwuazowanego związku o wzorze ogólnym 4, w którym

V_1 oznacza atom wodoru a pozostałe symbole mają wyżej podane znaczenia, z kwasem acetylooctowym, benzoilooctowym lub cyjanooctowym w wodnym środowisku słabo kwaśnym w obecności octanu sodowego.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się związek hydrazonowy o wzorze ogólnym 3, w którym V_1 oznacza grupę OH, a wszystkie pozostałe symbole mają wyżej podane znaczenia, otrzymany przez sprzęganie zdwuazowanego związku o wzorze ogólnym 4, w którym V_1 oznacza grupę OH, a pozostałe symbole mają wyżej podane znaczenia z estrem kwasu acetylooctowego, benzoilooctowego lub cyjanooctowego w środowisku wodno-zasadowym od węglanu sodowego, po czym produkt poddaje się hydrolizie za pomocą ogrzewania go z roztworem wodnym węglanu sodowego lub wodorotlenku sodowego w temperaturze $100^\circ C$.

