

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

64 178

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 22 a, 43/00

Zgłoszono: 26.VII.1967 (P 121 897)

Pierwszeństwo: 29.VII.1966 Szwajcaria

MKP C 09 b, 43/00

Opublikowano: 31.XII.1971

UKD

Właściciel patentu: CIBA Société Anonyme, Bazylea (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania nierozpuszczalnych w wodzie nowych barwników nitroazowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nierozpuszczalnych w wodzie nowych barwników nitroazowych.

Stwierdzono, że uzyskuje się cenne, nowe barwniki nitroazowe nierozpuszczalne w wodzie, o wzorze ogólnym 1, w którym R_1 oznacza resztę benzenową, R_3 grupę fenylenową, przy czym grupa aminowa znajduje się w pozycji para, a grupa nitrowa w pozycji meta do grupy azowej, a R_4 oznacza resztę benzenową, która w pozycji orto do grupy azowej posiada grupę hydroksylową, jeśli kondensuje się z ewentualnie podstawionym aminobenzenem barwnik azowy o wzorze ogólnym 2, w którym R_3 oznacza grupę fenyłową, przy czym atom chlorowca znajduje się w pozycji para, a grupa nitrowa w pozycji orto do grupy azowej, a R_4 ma wyżej podane znaczenie.

Barwniki nitrohalogenoazowe stosowane jako barwniki wyjściowe mogą być otrzymane przez sprzężanie dwuazowanego 1-amino-3-nitro-4-halogenobenzenu, zwłaszcza 1-amino-3-nitro-4-chlorobenzenu z fenolem sprzęgającym się w pozycji orto do grupy hydroksylowej. Szczególnie interesujące jako składniki sprzężania są fenole o wzorze 3, w którym Z oznacza atom wodoru lub chlorowca, grupę alkilową, hydroksylową lub alkoksylową.

Przykładowo można wymienić: 4- β -cyjanoetylofenol, 2-metylo-4- β -cyjanoetylofenol, 3-metylo-4- β -cyjanoetylofenol, 6- β -cyjanoetylo-1, 3-dwuhydrok-

2

sybenzen, 4-chlorofenol, 4-metylofenol, 4-cykloheksylofenol, 4-fenylofenol, 4-izobutylofenol.

Otrzymane barwniki nitrohalogenoazowe kondensuje się z aminobenzenami, zwłaszcza o wzorze ogólnym 4, w którym X i Y oznacza atom wodoru lub chlorowca, grupę alkilową, alkoksylową, fenoksyloową lub acyloaminową. Przykładowo można wymienić następujące związki jak: anilina, 2-metyloanilina, 3-metyloanilina, 4-metyloanilina, 2-etyloanilina, 2,5-dwumetyloanilina, 2- i 4-benzyluksy-anilina, 2-metoksyanilina, 2-etoksyanilina, 3-metoksyanilina, 4-metoksyanilina, 4-etoksyanilina, 2- i 4-etoksyanilina, 2,4-dwumetoksyanilina, 2,4-dwuetoksyanilina, 2,5-dwumetoksyanilina, 2- i 4-aminodwufenyloeter, 2-chloroanilina, 3-chloroanilina, 4-chloroanilina, 4-acetyloaminoanilina, 4-propionyloaminoanilina, 4-butyryloaminoanilina, 1-amino-2-metylomerkaptobenzen, 1-amino-4-fenylomerkaptobenzen.

Jako barwnik nitrohalogenoazowy stosuje się barwnik o wzorze ogólnym 8, w którym Z oznacza wodór lub atom chlorowca, grupę alkilową, alkoksylową lub hydroksylową.

Reakcja barwnika nitrohalogenoazowego z aminobenzenami następuje korzystnie w podwyższonej temperaturze w obecności rozcieńczalnika, przykładowo wody lub w organicznym rozpuszczalniku, na przykład benzenie, toluenie, ksylene, chlorobenzenie, o-dwuchlorobenzenie lub nitrobenzenie bądź w nadmiarze aminobenzenu. W większości

przypadków sprzyja reakcji dodatek środka wiążącego kwas, jak na przykład octan sodowy, węglan sodowy lub wodorowęglan sodowy.

Nowe barwniki nadają się doskonale do barwienia i nadrukowywania wyrobów, zwłaszcza włókien i tkanin np. z octanu celulozy, trójoctanu celulozy i poliamidów, zwłaszcza jednak z aromatycznych poliestrów. Otrzymuje się przy tym silne wybarwienia o doskonałych odpornościach, zwłaszcza na światło, sublimację i tarcie.

Do barwienia stosuje się nowe barwniki, korzystnie w postaci doskonale rozdrobnionej i barwi się z dodatkiem środków dyspergujących jak mydła, ługi posulfitowe lub syntetyczne środki piorące lub kombinacja rozmaitych środków zwilżających i dyspergujących. Z reguły jest korzystne przed barwieniem przeprowadzenie barwnika w preparat barwnikarski, który zawiera środek dyspergujący i doskonale rozdrobniony barwnik w takiej postaci, aby przy rozcieńczaniu preparatu barwnikarskiego wodą powstawała drobna zawiesina.

Takie preparaty barwnikarskie mogą być otrzymywane w znany sposób na przykład przez wytrącenie barwnika z kwasu siarkowego i zmielenie tak otrzymanego szlamu z ługiem posulfitowym, ewentualnie również przez zmielenie barwnika w wysokosprawnym urządzeniu mielącym, w postaci suchej lub mokrej z lub bez dodawania środka dyspergującego w trakcie procesu mielenia.

W celu osiągnięcia silniejszych wybarwień na włóknie polietylenotereftalowym okazało się korzystne dodawanie środka spęczniającego do kąpieli barwiącej lub zwłaszcza prowadzenie procesu barwienia pod ciśnieniem w temperaturze ponad 100°C, przykładowo w temperaturze 120°C. Jako środek spęczniający nadają się aromatyczne kwasy karboksylowe, przykładowo kwas benzoowy lub salicylowy, fenole, na przykład o- lub p-hydroksydwufenyl, aromatyczne związki halogenowe, przykładowo chlorobenzen, o-dwuchlorobenzen lub trójchlorobenzen, fenylometylokarbinol lub dwufenyl. Przy barwieniu pod ciśnieniem okazało się korzystne kąpiel barwiącą słabo zakwaszać, przykładowo przez dodanie słabego kwasu na przykład kwasu octowego.

Barwniki według wynalazku, dzięki swojej dobrej rezerwie na wełnie, nadają się również doskonale do barwienia tkanin mieszanych z włókna poliestrowego i wełny.

Otrzymane wybarwienia poddaje się korzystnie dalszej obróbce, przykładowo przez ogrzewanie z wodnym roztworem niejonowego środka piorącego.

Barwniki mogą być używane również do drukowania. W tym celu stosuje się na przykład farbę drukarską, która obok zwykłych stosowanych w drukarstwie środków pomocniczych, jak środki zwilżające i zagęszczające zawiera doskonale zdyspergowany barwnik ewentualnie w obecności mocznika i ewentualnie środka wiążącego kwas.

W poniżej podanych przykładach części oznaczają części wagowe, o ile nie podano inaczej, procenty oznaczają procenty wagowe, a temperatury są podane w stopniach Celsjusza.

Przykład I. 17,25 części 3-nitro-4-chloroaniliny w zwykły sposób zdwuazowano i sprężano w

roztworze alkalicznym z 14,7 częściami 4-β-cyanoetylofenolu. Całkowicie wytrącony barwnik oddzielono i wysuszono. 33,05 części tego barwnika azowego wprowadzono do 50 części aniliny i miesza-
no w ciągu 12 godzin w temperaturze 100°—105°. Następnie stop wlano do rozcieńczonego kwasu solnego, wyodrębniono wytrącony barwnik nitroazowy o wzorze 5 jest brązowym proszkiem, który w postaci doskonale zdyspergowanej barwi jedwab octanowy i trójoctanowy, włókna poliamidowe, a zwłaszcza poliestrowe na czerwono-żółte odcienie o szczególnych właściwościach odpornościowych.

4-β-cyanoetylofenol wytwarza się metodą Friedela-Craftsa z fenolu akrylonitrylu i chlorku glinu.

Przykład II. 33,05 części 2-hydroksy-5-β-cyanoetylo-3'-nitro-4'-chloro-1,1'-benzenu ogrzewa się w 250 częściach chlorobenzenu z 12,3 częściami 4-metaksyaniliny i 8,2 częściami bezwodnego octanu sodowego w ciągu 12 godzin w temperaturze 110°—115°. Powstały barwnik nitroazowy oddziela się i suszy.

Nowy nierozpuszczalny w wodzie barwnik o wzorze 6 jest brązowym proszkiem, który w postaci dobrej dyspersji zabarwia jedwab octanowy i trójoctanowy, włókna poliamidowe, a zwłaszcza włókna poliestrowe na piękne pomarańczowe odcienie o doskonałej odporności.

Otrzymuje się barwniki o takich samych właściwościach, jeżeli zamiast 4-metoksyaniliny stosuje się 2- lub 3-metoksyanilinę lub 2,5-dwumetoksyanilinę.

Przepis barwienia: 1 część barwnika otrzymanego według przykładu 1 miele się na mokro z 2 częściami 50% roztworu wodnego ługów posulfitowych i suszy. Taki preparat barwnikarski miesza się z 40 częściami 10% wodnego roztworu produktu kondensacji alkoholu oktaacylowego z 20 moli tlenku etylenu i dodaje się 4 części 40% roztworu kwasu octowego. Kąpiel barwiącą sporządza się przez rozcieńczenie 4000 częściami wody. Do tej kąpieli wprowadza się w temperaturze 50° 100 części oczyszczonych włókien poliestrowych, podwyższa temperaturę w ciągu pół godziny do 120—130° i barwi godzinę w tej temperaturze w naczyniu zamkniętym. Następnie dokładnie płucze się.

Otrzymuje się silnie żółte wybarwienie o doskonałej odporności na światło i sublimację.

Przykład III. 31,2 części 2-hydroksy-5-chloro-3'-nitro-4'-chloro-1,1'-azobenzenu ogrzewa się w 200 częściach ksylenu z 18,5 częściami 4-aminodwufenyloeteru i 13,8 częściami węglanu potasowego w ciągu 20 godzin w temperaturze 130—135°. Powstały barwnik nitroazowy wyodrębnia się i suszy.

Nowy, nierozpuszczalny w wodzie barwnik o wzorze 7 jest brązowym proszkiem, który w postaci doskonale zdyspergowanej barwi jedwab octanowy, trójoctanowy, włókna poliamidowe, a zwłaszcza włókna poliestrowe na odcienie żółte o doskonałych odpornościach.

Dobre barwniki uzyskuje się również, jeśli azobenzenu z kolumny I kondensuje się z aminami z kolumny II poniższej tablicy. W kolumnie III podane są odcienie wybarwień na poliestrze.

	I	II	III			I	II	III
1.	2-hydroksy-5-chloro-3'-nitro-4'-chloro-1,1'-azobenzen	aminobenzen	żółty	5	34.	2-hydroksy-5-fenilo-3-nitro-4'-chloro-1,1'-azobenzen	4-acetyloamino-anilina	pomarańczowy
2.	"	2-aminotoluen	"		35.	"	eter 4-amino-dwufenylowy	czerwona-wo-żółty
3.	"	4-aminotoluen	"		36.	2-hydroksy-5-metoksy-3'-nitro-4'-chloro-1,1'-azobenzen	anilina	żółty
4.	"	3-aminoanizol	"	10	37.	"	2-metyloanilina	"
5.	"	2-aminoanizol	pomarańczowy		38.	"	4-metyloanilina	"
6.	"	4-aminoanizol	"	15	39.	"	3-metoksyanilina	"
7.	"	2-aminofenetol	"		40.	"	2-metoksyanilina	pomarańczowy
8.	2-hydroksy-5-chloro-3'-nitro-4'-chloro-1,1'-azobenzen	4-aminofenetol	pomarańczowy		41.	"	4-metoksyanilina	"
9.	"	2,4-dwumetoksy-anilina	pomarańczowo-brązowy	20	42.	"	2-etoksyanilina	"
10.	"	2,4-dwuetoksy-anilina	"		43.	"	4-etoksyanilina	"
11.	"	4-acetyloamino-anilina	pomarańczowy	25	44.	"	2,4-dwumetoksy-anilina	brązowo-pomarańczowy
12.	2-hydroksy-5-cykloheksylo-3'-nitro-4'-chloro-1,1'-azobenzen	aminobenzen	żółty	30	45.	"	2,4-dwuetoksy-anilina	"
13.	"	2-aminotoluen	"		46.	"	4-acetyloamino-anilina	pomarańczowy
14.	"	4-aminotoluen	"		47.	"	eter 4-amino-dwu-fenylowy	czerwona-wo-żółty
15.	"	3-aminoanizol	"		48.	2-hydroksy-5-metylo-3'-nitro-4'-chloro-1, 1'-azobenzen	anilina	żółty
16.	"	2-aminoanizol	pomarańczowy	35	49.	"	2-metyloanilina	"
17.	"	4-aminoanizol	"		50.	"	4-metyloanilina	"
18.	"	2-aminofenetol	"		51.	"	3-metoksyanilina	"
19.	"	4-aminofenetol	"		52.	"	2-metoksyanilina	pomarańczowy
20.	"	2,4-dwumetoksy-anilina	brązowo-pomarańczowy	40	53.	"	4-metoksyanilina	"
21.	"	2,4-dwuetoksy-anilina	"		54.	"	2-etoksyanilina	"
22.	"	4-acetyloamino-anilina	pomarańczowy		55.	"	4-etoksyanilina	"
23.	"	eter 4-aminodwufenylo	czerwona-wo-żółty	45	56.	"	2,4-dwumetoksy-anilina	brązowo-pomarańczowy
24.	2-hydroksy-5-fenilo-3-nitro-4'-chloro-1,1'-azobenzen	aminobenzen	żółty	50	57.	"	2,4-dwuetoksy-anilina	"
25.	"	2-aminotoluen	"		58.	"	4-acetyloamino-anilina	pomarańczowy
26.	"	4-aminotoluen	"		59.	"	eter 4-amino-dwufenylowy	czerwona-wo-żółty
27.	2-hydroksy-5-fenilo-3-nitro-4'-chloro-1,1'-azobenzen	3-aminoanizol	żółty	55	60.	2-hydroksy-3-metylo-5-β-cyano-etylo-3'-nitro-4'-chloro-1,1'-azobenzen	anilina	żółty
28.	"	2-aminoanizol	pomarańczowy		61.	"	2-metyloanilina	"
29.	"	4-aminoanizol	"	60	62.	"	4-metyloanilina	"
30.	"	2-aminofenetol	"		63.	"	3-metoksyanilina	"
31.	"	4-aminofenetol	"		64.	"	2-metoksyanilina	pomarańczowy
32.	"	2,4-dwumetoksy-anilina	brązowo-pomarańczowy		65.	"	2-etoksyanilina	pomarańczowy
33.	"	2,4-dwuetoksy-anilina	"	65	66.	"	4-etoksyanilina	"
					67.	"	2,4-dwumetoksy-anilina	brązowo-pomarańczowy

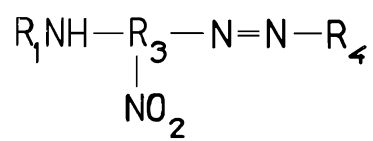
	I	II	III
68.	2-hydroksy-3-metylo-5-β-cyjan-etylo-3'-nitro-4'-chloro-1,1'-azobenzen	2,4-dwuetoksy-anilina	brązowo-pomarańczowy
69.	"	4-acetyloamino-anilina	czowy
70.	"	eter 4-amino-dwufenyłowy	czerwona-wo-żółty
71.	2-hydroksy-4-metylo-5-β-cyjan-etylo-3'-nitro-4'-chloro-1,1'-azobenzen	anilina	żółty
72.	"	2-metyloanilina	"
73.	"	4-metyloanilina	"
74.	"	3-metoksyanilina	"
75.	"	2-metoksyanilina	pomarańczowy
76.	"	4-metoksyanilina	"
77.	"	2-etoksyanilina	"
78.	"	4-etoksyanilina	"
79.	"	2,4-dwumetoksy-anilina	brązowo-pomarańczowy
80.	"	2,4-dwuetoksy-anilina	"
81.	"	4-acetyloamino-anilina	pomarańczowy
82.	"	eter 4-amino-dwu-fenyłowy	czerwona-wo-żółty

Zastrzeżenia patentowe

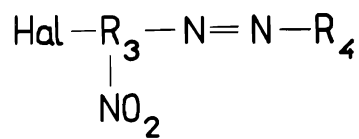
1. Sposób wytwarzania nierozpuszczalnych w wodzie nowych barwników nitroazowych o wzorze ogólnym 1, w którym R₁ oznacza resztę benzenową, R₃ grupę fenylenową, przy czym grupa aminowa znajduje się w pozycji para, a grupa nitrowa w pozycji meta do grupy azowej, a R₄ oznacza resztę benzenową, która w pozycji orto do grupy azowej posiada grupę hydroksylową, **znamienny tym**, że kondensuje się z ewentualnie podstawionym aminobenzenem barwnik nitrohalogenoazowy o wzorze ogólnym 2, w którym R₃ oznacza grupę fenylową, przy czym atom chlorowca znajduje się w pozycji para, a grupa nitrowa w pozycji orto do grupy azowej, a R₄ ma wyżej podane znaczenie.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się barwnik nitrohalogenoazowy o wzorze ogólnym 8, w którym Z oznacza wodór lub atom chlorowca, grupę alkilową, alkoksylową lub hydroksylową.

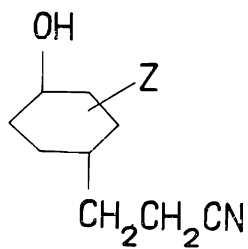
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że stosuje się aminobenzen o wzorze ogólnym 4, w którym X i Y oznaczają atom wodoru, grupę alkilową, alkoksylową, fenoksylową lub acyloaminową.



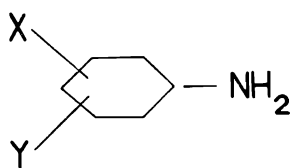
Wzór 1



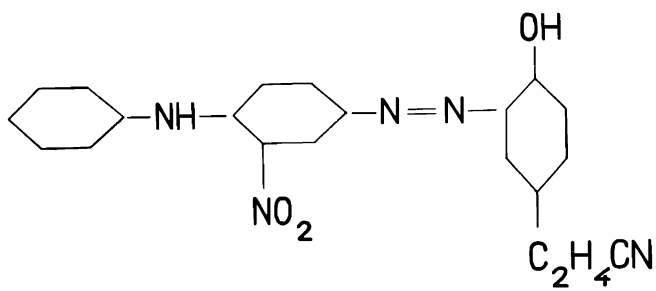
Wzór 2



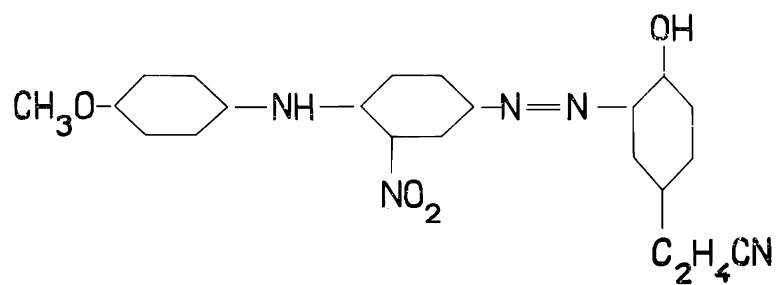
Wzór 3



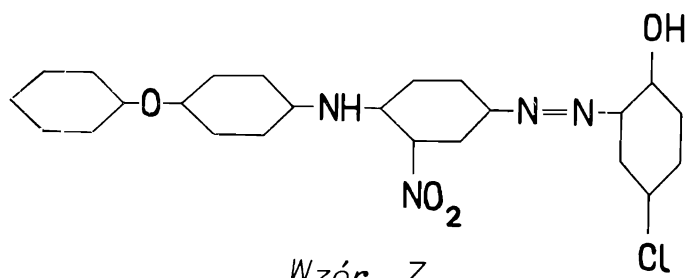
Wzór 4



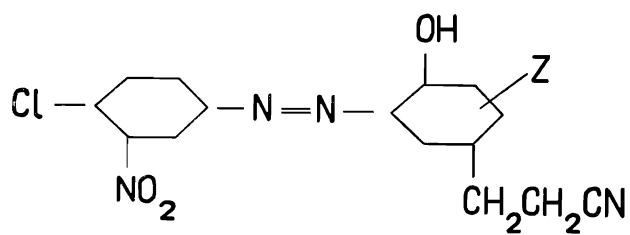
Wzór 5



Wzór 6



Wzór 7



Wzór 8